



Fluctuations thermiques - un outil pour étudier les fluides simples et binaires à l'échelle du micron.

Clémence Tardy Devailly

► To cite this version:

Clémence Tardy Devailly. Fluctuations thermiques - un outil pour étudier les fluides simples et binaires à l'échelle du micron.. Mécanique statistique [cond-mat.stat-mech]. Université de Lyon, 2014. Français. NNT: . tel-01196071

HAL Id: tel-01196071

<https://theses.hal.science/tel-01196071>

Submitted on 9 Sep 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

en vue de l'obtention du grade de :

**Docteur de l'Université de Lyon,
délivré par l'École Normale Supérieure de Lyon**

Discipline : **Physique**

Laboratoire de Physique

École Doctorale de Physique et d'Astrophysique de Lyon

présentée et soutenue publiquement le 16 décembre 2014 par :

Clémence TARDY épouse DEVAILLY

Fluctuations thermiques : un outil pour étudier les fluides simples et binaires à l'échelle du micron.

Directeur de thèse : **Sergio CILIBERTO**

Co-encadrante de thèse : **Audrey STEINBERGER**

Devant la commission d'examen formée de :

Mme. Elisabeth CHARLAIX	Professeur, UJF, Grenoble	Examinatrice
M. Sergio CILIBERTO	Directeur de recherche, ENS de Lyon	Directeur
M. Luca CIPELLETTI	Professeur, L2C, Montpellier	Rapporteur
M. Jean-Pierre DELVILLE	Directeur de Recherche, LOMA, Bordeaux	Rapporteur
M. Thierry ONDARÇUHU	Directeur de Recherche, CEMES, Toulouse	Examineur
M. Artyom PETROSYAN	Ingénieur de Recherche, ENS de Lyon	Examineur
M. Elie RAPHAËL	Directeur de Recherche, ESPCI, Paris	Examineur
Mme. Audrey STEINBERGER	Chargée de Recherche, ENS de Lyon	Co-encadrante

Table des matières

Table des matières	i
Remerciements	iii
Introduction	3
0.1 Fluctuations thermiques	3
0.2 Fluctuations critiques	5
0.3 Le manuscrit	8
 I Première partie :	
Sondes de microrhéologie passive dans les fluides simples	11
 1 Le microscope à force atomique à sonde fibrée : une sonde unique pour les comportements locaux	13
1.1 Le microscope à force atomique (AFM) : un peu d'histoire	13
1.2 Montage expérimental : l'AFM et le levier fibré	14
1.3 Mesures de fluctuations thermiques	17
1.4 Les différentes pistes explorées	18
1.5 Modèles d'ajustement	26
1.6 Traitement des données basses fréquences : vers un viscosimètre à l'échelle micrométrique	31
1.7 Conclusion sur la méthode	36
 2 La microscopie différentielle dynamique (DDM) : des sondes multiples pour les comportements collectifs	39
2.1 Principe de la mesure de la DDM	39
2.2 Mesure du mouvement brownien	43
2.3 Mesure du mouvement brownien avec dérive	51
 II Deuxième partie :	
Les pinces optiques : une à deux sondes pour des mesure dans les mélanges binaires	59
 3 Mélanges binaires	63
3.1 État de l'art, choix et préparation des mélanges	63
3.2 Caractérisation des mélanges par mesure de la turbidité	67
3.3 Caractérisation des mélanges par diffusion statique de la lumière (SLS) . . .	75

4	Montage experimental de la pince optique	83
4.1	Les pinces optiques	83
4.2	La cellule et sa régulation de température	87
4.3	Premiers tests dans les mélanges binaires : une oscillation inattendue	90
5	Vers une mesure des effets des fluctuations à l'approche du point critique	105
5.1	Objectifs	105
5.2	Diffusion de particules uniques à l'approche du point critique	105
5.3	Interaction entre des particules à l'approche du point critique	112
5.4	Conclusion sur les expériences préliminaires autour du point critique	120
	Conclusion et perspectives	123
6	Annexe	127
6.1	Système de mesure de la déflexion du microlevier AFM	127
6.2	Procédure d'ajustement par un modèle d'oscillateurs couplés des spectres de leviers d'AFM fibrés	130
6.3	Interaction bille-plan	133
	Bibliographie	135

Remerciements

Je souhaiterais remercier tout d'abord mon directeur de thèse Sergio Ciliberto pour avoir été très présent et pour ses centaines d'idées : les discussions scientifiques ont toujours été passionnantes et très motivantes même quand plus rien ne semblait marcher. Je voudrais également remercier très chaleureusement mon autre encadrante, Audrey Steinberger qui a su me donner de précieux conseils et avec qui j'ai pu avoir des discussions précises et pertinentes. Enfin, un grand merci à Artem Petrosyan pour sa disponibilité et pour m'avoir appris des centaines de trucs et astuces qui m'ont fait gagner un temps précieux. Chacun à leur manière m'ont appris le métier de chercheur mais toujours avec un désir de transmettre et avec beaucoup de gentillesse.

Je remercie mes rapporteurs Luca Cipelletti et Jean-Pierre Delville qui ont accepté de relire et corriger ma thèse ainsi que les autres membres qui ont accepté d'évaluer ce travail.

Mon équipe encadrante ne s'arrête pas à mes directeurs puisque j'ai également pressé comme un citron toutes les personnes compétentes à ma portée : Caroline Crauste pour absolument tout ce qui est possible et imaginable, Justine Laurent pour l'AFM, la micro-manipulation soigneuse des fibres, des cahiers de manips et des personnes, Ludovic Bellon pour m'avoir appris avec patience comment travailler sur son AFM et pour avoir été un chef d'équipe consciencieux sur lequel je savais pouvoir compter au cas où. Merci aussi à Eric Freyssingeas pour son aide sur la SLS.

Merci à tous les autres chercheurs qui avaient toujours un gentil mot ou un sourire pour moi et qui font que le laboratoire est un endroit où je me sentais accueillie. Un merci en particulier à Thierry qui veille sur ses thésards comme de l'huile sur le feu.

Enfin, merci à toutes ces petites mains qui m'ont débloquées sur tout un tas de soucis Matlab, Latex et j'en passe : d'abord Antoine, un co-bureau brillant avec qui je partageai aussi le directeur de thèse mais tellement gentil et serviable que je n'arrive même pas à être jalouse, Jean-Baptiste qui a supporté avec patience ma mauvaise humeur pendant que je rédigeais, Robin et Michel dont j'avais peur en temps qu'enseignante mais qui se sont révélés absolument adorables. Et puis merci aussi à tous les autres, Aude, Tjan Jun, Felliipe, David, Etienne, Anne, Isaac, Julien, Matthieu, Baptiste, Christophe et ceux que j'oublie et qui font que le laboratoire, ce n'est pas seulement un endroit pour travailler mais aussi pour se faire des amis.

Je souhaiterais ajouter à mes remerciements ceux avec qui j'ai partagé de chouettes pauses cafés où on arrêtait un peu de parler de science pour s'intéresser au vrai monde réel : Nadine qui m'a bien manquée sur la fin, Laurence, Laure et Fathia qui a toujours la patate ; Pascal et son comté, Marius et Franck ; Fred et les pâtisseries de sa fille, Denis, Franck et Marc et de temps en temps Bertrand et Hervé.

Je voudrais également remercier ceux qui m'ont donné le goût de la physique, mes professeurs : Mme Stoliaroff qui a fait le déplacement pour ma soutenance, M. David et M. Barbet-Massin. C'est en grande partie grâce à eux que j'ai poursuivi dans cette voie.

Je tiens à dire un petit mot sur le fait que j'ai eu la joie d'avoir vu naître ma fille

pendant ma thèse et d'être enceinte de son petit frère sur la fin. J'étais prête alors à assumer toutes les conséquences que ça pouvait engendrer, et finalement ça s'est passé on ne peut mieux, grâce à nounou Audrey sur qui je pouvais vraiment compter même quand ma fille était malade, grâce à mon mari qui ne s'est pas débiné et grâce à mes directeurs, qui non-seulement ont réagit professionnellement - la maternité étant mon droit le plus strict - mais qui ont aussi partagé mon bonheur et accepté avec indulgence l'adaptation de mon emploi du temps.

Enfin, je remercie ma famille, mes parents et mes frères et soeur et qui m'ont toujours soutenus avec un amour inconditionnel. Je remercie également ma fille coquine adorée qui m'a apporté tellement de joie et mon mari Guillaume qui fait de notre foyer un havre de paix.

Introduction

Cette thèse présente le développement d'instruments de mesure sensibles aux fluctuations thermiques conçus pour étudier les fluides simples et binaires à l'échelle du micron. Les premières mesures sur les fluctuations critiques dans les mélanges binaires seront exposés.

0.1 Fluctuations thermiques

0.1.1 Définition

Pour comprendre le terme "fluctuations thermiques", il faut revenir à ce que signifie physiquement la température sans s'arrêter à la notion de chaud et de froid qu'elle décrit pourtant si bien. Si la température d'une enceinte est au zéro absolu : 0 K, ce qui correspond environ à -273.15°C , absolument tous les constituants dans l'enceinte sont parfaitement immobiles. Dès qu'on augmente un peu la température, les molécules se mettent à vibrer autour de leur position d'équilibre. Plus la température est élevée, plus cette vibration est importante. Nous qui vivons dans un monde à 25°C , c'est à dire près de 300 degrés au-dessus du zéro absolu ou encore 300 K, devrait-on voir tout vibrer autour de nous ? En réalité, ces vibrations sont toutes petites car l'énergie associée à cette vibration E_{th} est également toute petite, de l'ordre de $E_{th} = k_B T$ où $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ est la constante de Boltzmann. L'énergie est donc de $E_{th} \approx 4 \times 10^{-19} \text{ J}$. Pour fixer les idées, l'énergie nécessaire pour soulever une masse m de 1 g d'une hauteur $h = 1 \text{ mm}$ est égale à $mgh = 1 \times 10^{-5} \text{ J}$ ¹, c'est à dire un peu plus de mille milliards de fois plus grande que l'énergie thermique. Autrement dit, on ne voit rien à notre échelle. On ne ressent cette agitation thermique que par la sensation de chaud ou de froid qu'elle procure. On peut maintenant comprendre la définition du terme "fluctuation thermique" qui désigne en mécanique statistique le phénomène de déplacement aléatoire d'un objet autour de sa position d'équilibre.

0.1.2 Le mouvement brownien

Une des premières mises en évidence de ce phénomène de fluctuation thermique a été réalisée en 1827 par le botaniste R. Brown [1] qui a remarqué le mouvement irrégulier de particules de pollen d'une dizaine de micromètre de diamètre en suspension dans l'eau. D'abord considéré comme un mouvement due à une "force vitale", cet argument a été exclu puisque le même mouvement s'observait sur de toutes petites particules minérales. A la fin du XIXe siècle, l'idée se répand que le mouvement de la particule brownienne, ici, le grain de pollen, est dû au mouvement des molécules plus légères du fluide environnant, les molécules d'eau. En 1905, A. Einstein [2] donne une description théorique de ce phénomène.

1. où $g \approx 10 \text{ m}^2/\text{s}$ est l'accélération de la pesanteur à la surface de la Terre

Ces prédictions ont été vérifiées expérimentalement par J. Perrin en 1908 [3], [4], ce qui lui a valu un prix Nobel et a permis de poser les bases de la théorie atomique de la matière. Les phénomènes de fluctuations thermiques ne sont pas limités aux effets ressentis par une particule lourde dans un fluide de particules légères. On peut également observer ce phénomène dans les conducteurs métalliques où l'agitation thermique des électrons libres donne lieu à des fluctuations du courant électrique, de moyenne nulle mais de variance qui dépend de la température. Ces fluctuations ont été étudiées en 1928 par J.B. Johnson [5] et H. Nyquist [6].

De façon générale, les effets des fluctuations thermiques sont de moyenne nulle et l'écart à la moyenne est très faible. Cependant, c'est un outil très puissant pour observer les phénomènes physiques à l'échelle du grain de pollen, c'est-à-dire à l'échelle du micron. En effet, pour étudier le comportement d'un objet physique, on lui applique quelque chose : une force, une contrainte, une pression, un champ électrique etc. et on regarde sa réponse. Expérimentalement, on a deux étages à contrôler, la façon dont on applique l'excitation et la façon dont on mesure l'effet. En étudiant les fluctuations thermiques, on laisse la température appliquer l'effet et on ne s'occupe que de la réponse. De plus, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, à l'échelle temporelle à laquelle on regarde, les propriétés du bruit thermique sont très intéressantes pour obtenir des informations claires et pertinentes sur le fluide d'intérêt.

0.1.3 Le théorème fluctuation-dissipation

Pour décrire le mouvement d'un objet soumis à des collisions erratiques du fluide environnant, Einstein [2] et Smoluchowski [7] ont proposé un modèle où l'inertie est négligée. Puis Langevin [8] a proposé un modèle plus développé tenant compte de l'inertie. C'est ce modèle phénoménologique que je vais présenter. Plaçons nous dans le cas simple en une dimension d'une particule de masse m et de position x dans un fluide. Cette particule est soumise à une force de frottement visqueux : $-\gamma \frac{dx}{dt}$ où $\gamma > 0$ et t est le temps, à une force fluctuante $F(t)$ représentant les collisions des molécules de fluide environnant sur la particule et à d'autres forces extérieures F_{ext} pouvant être l'effet de la gravité, d'un champ électromagnétique etc. Contrairement à la force de frottement visqueuse, la force fluctuante $F(t)$ est indépendante de la vitesse de la particule. Donc même si elles sont toutes les deux liées aux collisions avec le fluide, ce n'est pas la même force. L'équation du mouvement de la particule est alors donnée par :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\gamma \frac{dx}{dt} + F_{\text{ext}} + F(t). \quad (1)$$

Cette équation différentielle est appelée stochastique car elle possède un terme aléatoire $F(t)$. Quelles sont les propriétés de cette force ?

- Elle est de moyenne temporelle nulle² : $\langle F(t) \rangle = 0$ ce qui implique que les effets des fluctuations thermiques sont de moyenne nulle également.
- Sa fonction d'autocorrélation est delta corrélée : $\langle F(t)F(t+\tau) \rangle = 2D\delta(\tau)$ où δ est la fonction de Dirac et D est un coefficient dont la valeur est à déterminer. Physiquement, cela décrit les collisions individuelles aléatoires des molécules du fluide et où le temps entre deux collisions est très petit devant les temps où on regarde le mouvement.
- $F(t)$ est un processus Gaussien : dans ce cas, la connaissance de sa moyenne et de sa fonction d'autocorrélation suffisent à la décrire.

2. Si on est à l'équilibre thermodynamique, ce qui est notre cas, on peut aisément confondre moyenne d'ensemble et moyenne temporelle

Le théorème fluctuation-dissipation [9], dont on peut trouver une démonstration simple dans [10], relie entre autre le coefficient D à γ selon la formule $D = k_B T \gamma$ où k_B est la constante de Boltzmann et T la température. Autrement dit, la force fluctuante est liée à la force de dissipation par l'expression :

$$2k_B T \gamma = \int_{-\infty}^{\infty} \langle F(t)F(t+\tau) \rangle d\tau \quad (2)$$

Physiquement cela signifie que la force de frottement visqueuse a bien la même origine physique que la force de collision avec les particules. Plusieurs hypothèses sont nécessaires pour appliquer le théorème fluctuation-dissipation. Tout d'abord la particule brownienne doit être en équilibre avec le fluide environnant, autrement dit, on calcule les moyennes sur des temps très grands devant le temps de relaxation de la particule. En l'absence d'autres forces extérieures, ce temps doit être très grand devant m/γ . De plus, on peut avoir des forces extérieures supplémentaires mais elles doivent toujours permettre de satisfaire l'équilibre. Typiquement, on peut rajouter une force de rappel en $-kx(t)$ où k est la raideur du ressort. En revanche, on ne peut pas rajouter une force en $-k(x(t) - x_0(t))$ où $x_0(t)$ évolue au cours du temps. On se placerait alors dans un état stationnaire hors équilibre qui nécessite d'utiliser le théorème fluctuation-dissipation généralisé, ce qui n'est pas notre objet d'étude. Le fluide lui-même est à l'équilibre thermodynamique à la température T .

Dans la suite de la thèse, on pourra trouver une autre formulation du théorème fluctuation-dissipation à l'équilibre dans l'espace de Fourier [11] :

$$S_x(f) = \frac{4k_B T}{\omega} \text{Im}(R_\omega). \quad (3)$$

où $S_x(f)$ est la densité spectrale de puissance de la position x , $\omega = 2\pi f$ la pulsation³. $R_\omega = x_\omega/F_\omega$ est la fonction réponse de l'équation de Langevin dans l'espace de Fourier avec x_ω la transformée de Fourier de la position et F_ω la transformée de Fourier de la force fluctuante.

0.2 Fluctuations critiques

0.2.1 Définition

Les fluctuations critiques s'observent dans les transitions de phase du second ordre. Une transition de phase⁴ est une transformation de l'état d'un système due à une modification d'un paramètre extérieur tel que la pression, la température etc, quand il atteint une valeur seuil. Par exemple, le passage de l'eau liquide à l'eau vapeur en changeant la température T est une transition de phase. Dans ce cas précis, au moment de l'apparition de la première bulle de vapeur, il y a un changement discontinu de la densité du fluide (ici, la densité est appelée le paramètre d'ordre) : c'est une transition du 1er ordre. Mais on peut se placer dans des conditions de température et de pression telles que la différence de densité entre le liquide et le gaz soit nulle. Ce point, défini par une température T_c et une pression P_c , est appelé point critique. La transition mise en jeu est une transition de phase du second ordre. A l'approche de ce type de transition, on observe des fluctuations de densité (plus généralement du paramètre d'ordre) dont la taille caractéristique ξ diverge selon une loi

3. On utilisera tout au long du manuscrit le spectre calculé en fréquence où les fréquences sont définies positivement.

4. On trouvera une première approche dans le livre de de Gennes [12]

de puissance : $\xi = \xi_0 \epsilon^{-\nu}$ où $\epsilon = \frac{T-T_c}{T_c}$ et ν est un exposant critique dont la valeur peut dépendre du type de la transition. Ce sont les fluctuations critiques.

Il existe une grande diversité de transitions de phase du second ordre - liquide/gaz d'un corps pur sous une pression critique, métal paramagnétique/ferromagnétique à champ magnétique nul -. Pour des raisons expérimentales, nous avons choisi de travailler dans les mélanges binaires. Un mélange binaire est un liquide composé de deux constituants A et B (deux polymères, un polymère/un solvant etc.). La transition qui se produit est le passage par changement de la température T d'une phase homogène à deux phases non miscibles, l'une riche en un composé A et l'autre riche en B. Cette transition est du second ordre si la concentration de la phase homogène est la concentration critique c_c . Le paramètre d'ordre est la concentration d'une des deux phases par rapport à la concentration critique et la température à laquelle la transition se passe est appelée température critique T_c . La présence de ces fluctuations induit des modifications des propriétés du milieu que nous allons décrire brièvement.

0.2.2 Mouvement brownien modifié

Une des modifications attendue du milieu est une modification du mouvement d'une particule brownienne à l'approche du point critique. On sait déjà [13] que les coefficients de transports et en particulier la viscosité d'un fluide à l'approche d'un point critique diverge selon l'exposant $\eta \propto \epsilon^{-\nu^* z_\eta}$ où z_η est un autre exposant critique. Des expériences sur le Xenon [14] ont montré un bon accord avec la théorie en faisant la mesure de viscosité à fréquence nulle. Or le coefficient de diffusion $D = k_B T \gamma$ d'une particule brownienne est inversement proportionnel à la viscosité. Rien d'étonnant alors que le coefficient de diffusion brownienne dépende de l'approche au point critique.

En revanche, ce qui est encore mal compris, ce n'est pas la viscosité en volume mais la viscosité locale. En effet, avec une particule brownienne de petite taille, on explore des régions pouvant être petites par rapport aux longueurs caractéristiques des régions du fluide. Un modèle de diffusion biaisé a été développé par Déméry *et al.* [15] et c'est en suivant cette idée que nous voudrions observer une modification du comportement de la particule brownienne en fonction du rapport entre la taille de la fluctuation et la taille de la particule. Une explication plus fournie sera donnée dans le chapitre 5. L'idée générale est que la particule peut se trouver coincée dans un domaine de taille caractéristique ξ et donc diffuser moins vite. Pour voir de tels effets, il faut bien choisir la taille de la particule par rapport aux longueurs de corrélation qu'on est capable d'atteindre dans notre milieu.

0.2.3 La force de Casimir critique

Le deuxième effet qu'on peut observer est appelé la force de Casimir critique en référence à la force de Casimir quantique prédite par Casimir en 1948 [16]. Il a montré l'existence d'une force attractive entre deux plaques métalliques parfaitement conductrices dans le vide. Une explication commune est de dire que toutes les fréquences des fluctuations quantiques du vide existent à l'extérieur des plaques mais entre les plaques, seules les modes propres sont autorisés. Il s'en suit un "déficit" d'énergie entre les plaques et donc un rapprochement des plaques. Une idée analogue peut être développée pour la force de Casimir critique dont la présence est dues aux fluctuations du paramètre d'ordre à l'approche du point critique. Cette force a été discutée pour la première fois par Fisher et de Gennes [17] dans le contexte des liquides binaires. A partir de lois d'échelles, ils montrent

que la force de Casimir entre deux plaques doit s'exprimer de la façon suivante :

$$F_c \propto \frac{\mathcal{S}}{L^3} k_B T \theta(L/\xi) \quad (4)$$

où L est la distance entre les plaques et \mathcal{S} la surface en regard des plaques et θ une fonction universelle. A partir de l'équation 4, on peut donner une estimation très grossière de la valeur de la force de Casimir critique quand la fonction universelle est égale à 1. Pour un objet qui a une surface de $S = 1 \mu\text{m}^2$ et séparé d'un mur d'une distance $L = 100 \text{ nm}$ à une température $T = 300 \text{ K}$, on trouve que $f_C \lesssim 4 \text{ pN}$. Mesurer de telles forces nécessitent des sondes et systèmes de mesure particulièrement sensibles. La particularité de la force de Casimir critique est qu'elle est par l'intermédiaire de la fonction universelle θ très dépendante de l'écart en température au point critique. C'est donc une force ajustable. On peut contrôler par exemple les interactions entre colloïdes par simple changement de la température.

0.2.4 Intérêt scientifique

Les phénomènes à l'approche du point critique d'une transition phase et plus généralement les effets dus aux fluctuations de type force de Casimir sont un domaine de recherche encore très actif. La mesure du potentiel d'interaction de Casimir critique à l'équilibre a déjà été faite [18] mais pas de la force directement. Les applications sont intéressantes car on a un moyen de contrôler par changement de température les interactions et donc l'aggrégation entre des colloïdes dispersés [19] [20]. Ce n'est pas seulement la valeur de l'interaction mais aussi son signe qu'on peut contrôler grâce à des traitements de surface appropriés. Ces propriétés peuvent être utilisées en physique fondamentale pour comprendre et développer des systèmes de particules actives où les interactions entre particules ne sont habituellement pas très bien déterminées [21]. Dans certains cas [22], elles ont réussies à être bien modélisées a posteriori, mais pour l'instant, il n'y a aucun moyen d'en contrôler l'intensité. Ces propriétés peuvent également être exploitées afin de réduire les forces d'adhésions dans les systèmes miniaturisés types électromécaniques où l'avancement technologique est limité par les forces de Casimir quantiques. En plongeant le système dans un mélange binaire contrôlable en température, on pourrait neutraliser cette force de Casimir quantique attractive.

Développées dans le cadre du projet européen (ERC) de S.Ciliberto, les fluctuations critiques sous confinement sont un modèle expérimental bien choisi pour étudier les fluctuations sous confinement en général.

- Les effets de taille finie tels que les forces de Casimir critique [17] sont un des axes de ce projet mais les effets de taille finie agissent également directement sur la transition. Effectivement les transitions du second ordre n'existent pas en deux dimensions, que ce passe-t-il alors lorsqu'on confine une seule des directions d'un mélange près de sa transition du second ordre ?
- Jusqu'à présent on s'est limité aux états d'équilibre. Un foisonnement d'effets très intéressants peuvent se produire lors d'une trempe au point critique, du vieillissement à la violation du théorème fluctuation-dissipation.
- Enfin, d'autres problèmes peuvent être soulevés. Il a été montré que dans le cas où les tailles de fluctuations devenaient de la taille du confinement géométrique, les distributions de fluctuations n'étaient plus Gaussiennes mais suivaient la distribution de Gumble caractérisée par une queue exponentielle. Ces résultats ont été observés dans des systèmes hydrodynamiques [23] et même dans les cristaux liquides [24] mais pas encore près du point critique d'une transition de phase d'un mélange binaire.

0.3 Le manuscrit

Ce manuscrit de thèse s'articulera autour de 5 chapitres, les deux premiers sur la mise en place d'instruments sensibles aux fluctuations thermiques et les trois suivants sur la caractérisation des mélanges binaires avec une troisième instrument : la pince optique.

0.3.1 Mise en place de systèmes expérimentaux dans les fluides simples

Un des grands axes de cette thèse est de développer des systèmes expérimentaux sensibles au bruit thermique et dont les mesures nous permettraient de remonter aux informations caractérisant les fluides d'intérêt. Des expériences de deux types ont été développées :

- Le chapitre 1 décrira un montage à sonde locale unique basé sur un microscope à force atomique (AFM) déjà présent au laboratoire. Il s'agit de regarder le mouvement d'une fibre micrométrique plongée partiellement dans un liquide.
- Le chapitre 2 présentera un montage à sondes locales multiples basé sur la détection par microscope d'un ensemble de particules browniennes et selon une méthode appelée microscopie différentielle dynamique (DDM).

Les montages sont fortement inspirés de travaux effectués dans d'autres laboratoires. Le premier montage basé sur le microscope à force atomique est en revanche beaucoup plus sensible que ces autres instruments.

De tels montages ont plusieurs applications possibles. Le microscope à force atomique fibré ressemble beaucoup à une machine de force type balance de Wilhelmy [25]. On peut donc en tirer des informations sur les ménisques, les forces capillaires etc. L'autre application possible est de faire de la microrhéologie passive. Le montage DDM nous permet d'avoir le même type d'information rhéologique que le montage AFM fibré mais dans des conditions légèrement différentes. En outre, il doit être également capable d'observer les interactions entre particules et l'apparition éventuelle de comportements collectifs.

Pour caractériser ces nouveaux montages, nous avons fait des mesures dans des fluides simples bien connus, l'idée étant de comprendre exactement ce qu'on mesure et les limites de résolution de ces appareils. Mais c'est avec d'autres types de fluides que ces méthodes deviennent vraiment intéressantes. On aurait la possibilité de faire des mesures de microrhéologie dans les fluides complexes où les mailles élémentaires sont plus grandes que les sondes, type réseau de gélatine. On peut également étudier les phénomènes mis en jeu à l'approche du point critique d'une transition de phase du second ordre dans les mélanges binaires, et c'est ce qui nous a intéressé par la suite.

0.3.2 Caractérisation des mélanges et choix du montage expérimental : la pince optique.

Pour pouvoir observer les phénomènes de type mouvement brownien modifié et effet Casimir près du point critique, il faut d'abord avoir un bon mélange binaire.

- Le chapitre 3 décrira comment on a choisi les mélanges et comment on les a caractérisés. Puis seront présentés les mesures réalisées dans ces mélanges binaires. Les deux premières méthodes de mesures présentées (AFM à sonde fibré et DDM) sont des outils a priori possibles pour mesurer les effets à l'approche du point critique mais pour l'instant, il ne nous ont pas donné de résultats concluants. En revanche un troisième système de mesure, la pince optique, nous permettra d'observer les premiers effets.
- Le chapitre 4 détaillera le système expérimental de la pince optique et mettra en évidence un phénomène inattendu d'oscillation de phase du mélange binaire induite par laser.
- Le chapitre 5 sera consacré aux mesures préliminaires avec cet instrument : comment

une particule piégée dans une pince peut nous permettre d'avoir des informations sur le mouvement brownien modifié et comment deux billes dans deux pièges peuvent nous permettre de mesurer des interactions entre billes.

Première partie

Première partie :
Sondes de microrhéologie passive
dans les fluides simples

Le microscope à force atomique à sonde fibrée : une sonde unique pour les comportements locaux

Dans cette partie, je présenterai la technique de mesure de microrhéologie passive par sonde AFM fibrée mise en place dans le cadre de cette thèse qui a fait l'objet d'un article [26]. Ces travaux ont été inspirés par ceux de Xiong *et al.* [27]. En plus de la mise en place de l'expérience, nous sommes allés plus loin dans l'analyse des données, notamment pour rendre compte de nouveaux effets, parasites au premier abord, qui ne peuvent être détectés que grâce à la très grande précision de notre dispositif AFM original. Je commencerai par décrire le montage expérimental, puis l'échec du modèle simpliste d'oscillateur harmonique. Je présenterai ensuite les hypothèses que nous avons émises pour comprendre les données et pour terminer, le modèle choisi.

1.1 Le microscope à force atomique (AFM) : un peu d'histoire

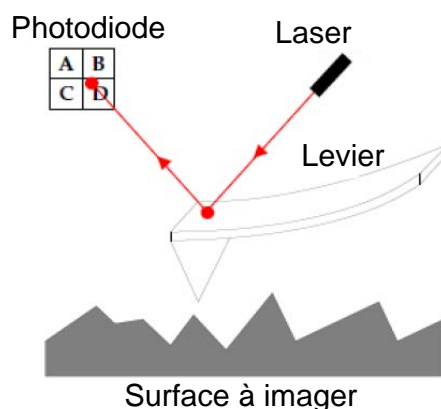


FIGURE 1.1 – Schéma d'un montage AFM classique pour l'imagerie

À l'origine, le microscope à force atomique a été développé en 1986 par Binnig, Quate et Gerber [28] pour étudier les surfaces à l'échelle atomique. L'idée est de mesurer la force

d'interaction entre une pointe avec un rayon de courbure de l'ordre de quelques nanomètres et l'échantillon. La pointe est collée à un levier de quelques centaines de microns de long, voir figure 1.1, qui va se défléchir selon la force exercée sur la pointe. Le plus couramment, on mesure cette déflexion grâce à la réflexion d'un faisceau laser sur l'extrémité du levier. En suivant les mouvements de la réflexion laser grâce à une photodiode quatre cadrans, on peut en déduire la force exercée sur la pointe. Cette technique permet entre autre de faire de l'imagerie en mesurant la topographie d'une surface. Cela suffit largement pour un grand nombre d'applications, notamment pour l'imagerie biologique d'ADN [29], et pour l'imagerie de surface de nouveaux matériaux en couplage avec d'autres techniques (conductimétrie [30]) etc.

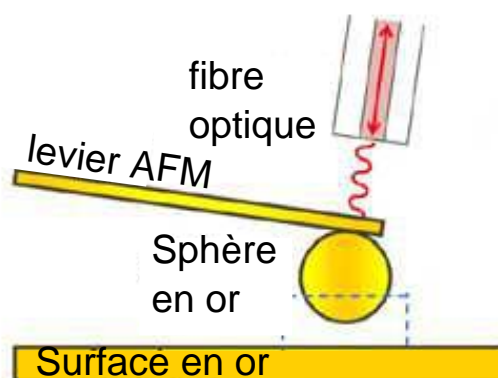


FIGURE 1.2 – Schéma d'un montage AFM interférométrique par fibre optique [31] pour mesurer des forces (ici Casimir électromagnétique : interaction entre la sphère et le plan[32]).

Néanmoins, pour d'autres applications, telle que pour les mesures de force proprement dites (par exemple la mesure de la force de Casimir électromagnétique [32]), il est utile d'améliorer la précision de la détection. Comme les déplacements du microlevier sont très faibles (de l'ordre de l'Angström à température ambiante sans excitation), la technique interférométrique semble adaptée. Le premier modèle a été développé par Rugar *et al.* [31] voir figure 1.2. Ils utilisent une fibre optique placée au-dessus de l'extrémité du levier. L'idée est de faire des interférences type Fabry-Pérot entre le rayon qui est transmis par la fibre optique puis réfléchi sur le levier et celui qui est réfléchi à l'interface verre/air de la fibre. Le facteur de qualité n'est pas énorme mais permet tout de même de faire des mesures d'une bonne précision.

Enfin, Schonenberger et Alvarado [33] ont proposé une méthode d'interférométrie différentielle dont le principe est représenté figure 1.3. L'idée est de séparer spatialement grâce à un cristal biréfringent deux polarisations du laser incident. L'un des faisceaux se réfléchit sur l'extrémité libre du levier alors que l'autre se réfléchit sur l'extrémité fixe. Ainsi, on obtient une mesure précise de la déflexion. C'est sur cette idée qu'est basé l'AFM construit au laboratoire.

1.2 Montage expérimental : l'AFM et le levier fibré

L'AFM que j'ai utilisé a été construit par Ludovic Bellon et Pierdomenico Paolino dans le cadre de sa thèse [34]. Le principe est de séparer le faisceau laser initial en deux

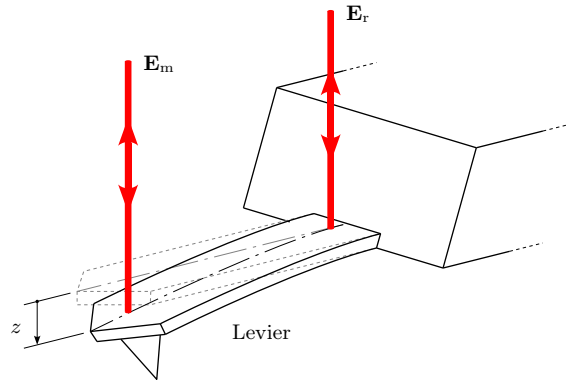


FIGURE 1.3 – Schéma de principe de la détection interférométrique par différence de marche entre la base fixe et l'extrémité libre mobile du microlevier.

faisceaux. Le faisceau de mesure se réfléchit à l'extrémité du microlevier¹. Le faisceau de référence se réfléchit sur le support du microlevier (voir figure 1.4). Les faisceaux sont ensuite recombinaés et on mesure grâce à la technique interférométrique par quadrature de phase [35] la différence de chemin optique entre les deux faisceaux. Par ce système, la déflexion de levier est intrinsèquement calibrée, connaissant la longueur d'onde du laser utilisé. Plus de détails sur le montage optique permettant cette mesure sont donnés en annexe 6.1.

Le principe de la mesure est de fonctionnaliser un levier AFM en y collant une fibre (voir figure 1.4). Le levier (avec ou sans fibre) oscille en raison du bruit thermique selon des modes propres tel une poutre libre à un bout et encastrée à l'autre. À l'air, la dissipation n'est pas très grande, et on observe des résonances avec des facteurs de qualité autour de 100. Quand on plonge la fibre dans un liquide, on augmente la dissipation du système et on observe une diminution du facteur de qualité de la résonance qui dépend du liquide et de la profondeur d'enfoncement de la fibre. On peut donc en déduire des propriétés sur les liquides. Dans ce système, notons bien qu'on ne fait que des mesures passives, c'est-à-dire, on n'excite pas le microlevier. Ainsi, on fait des mesures de bruit thermique.

La sonde fibrée est fabriquée selon une procédure mise au point par J. Laurent. La fibre est une fibre optique monomode dont le revêtement a été enlevé avec un *Fiber Stripping Tool* pour fibre optique. Pour la rendre plus fine, elle est étirée à la flamme d'un chalumeau. Le plus simple est de la suspendre en l'air avec un poids type écrou à son extrémité basse et de la chauffer suffisamment longtemps jusqu'à ce qu'elle se casse. Le diamètre typique est de $3\text{ }\mu\text{m}$. La fibre est scotchée sur une lame de microscope en laissant dépasser 2-3 cm. Sous microscope x10 et grâce à des micromanipulateurs *Narishige*, on place une goutte de colle *Araldite* sur le bras d'une pince. Puis on plonge l'extrémité du levier dans la goutte de colle. Cette étape est plus facile si le levier a une pointe à son extrémité. On plonge ensuite la fibre dans la goutte de colle sur le microlevier. Il est possible de contrôler à l'oeil l'angle que fait la fibre avec le levier dans le plan du microscope. On attend 1/2 heure que la colle sèche. Enfin, la fibre est sectionnée à $200\text{ }\mu\text{m}$ du levier entre l'extrémité d'une pince fine et une pointe diamant. On essaye de coller les fibres de façon la plus perpendiculaire possible. On utilise des leviers standards *Budget Sensor AIO* mous A (fréquence de résonance $f_0 \approx 8\text{ kHz}$ raideur $k_c \approx 0.25\text{ N/m}$) et raides B ($f_0 \approx 60\text{ kHz}$, $k_c \approx 4\text{ N/m}$) avec ou sans revêtement

1. On peut choisir l'endroit où faire la réflexion du faisceau de mesure mais c'est souvent plus judicieux de le placer à l'extrémité où le mouvement est plus ample.

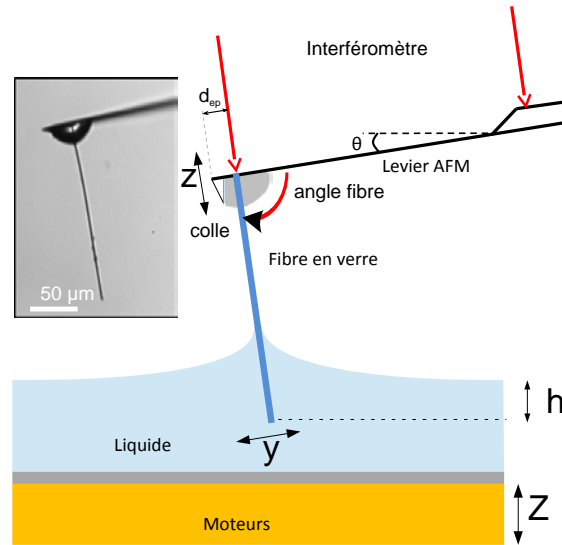


FIGURE 1.4 – Schéma du montage expérimental de l'AFM fibré.

Pt-Ir. C'est plus facile de coller les fibres sur les leviers mous car ils sont plus longs et moins susceptibles de se casser. Ensuite, ces sondes sont caractérisées grâce aux images prises par microscope (voir figure 1.4).

Dans le tableau suivant 1.2 sont résumées les caractéristiques de toutes les fibres utilisées dans le manuscrit, classées par ordre d'apparition.

nom	levier	revêtement	angle fibre/levier	distance extrémité/fibre	longueur	diamètre
A1s6	A	oui	87°	53 µm	270 µm	3.1 µm
B7s2	B	non	83°	10 µm	235 µm	2.6 µm
B10s2	B	non	93°	25 µm	284 µm	2.8 µm
B12s3	B	oui	98°	37 µm	136 µm	2.9 µm
B10s3	B	oui	95°	27 µm	222 µm	2.5 µm

Les liquides utilisés ont été choisis pour leur gamme de viscosité, leur mouillabilité et leur faible évaporation. On a utilisé 5 liquides différents, des alcanes (décane, dodécane hexadécane) et des huiles de silicone de viscosité 10 mPa·s et 20 mPa·s. Les liquides sont placés dans un godet en cuivre de 1.4 cm de diamètre sous la fibre. La couche de liquide fait environ 1 mm de profondeur. Quand on change de liquide, on rince soigneusement le godet et la fibre dans le nouveau liquide puis on remplace le liquide de rincage par du liquide propre. On étudie systématiquement les huiles de silicone après les alcanes en ordre croissant de viscosité. Le godet peut être déplacé selon l'axe Z grâce à un moteur *Thorlabs*. Les mesures sont réalisées à 25 °C.

Pour changer la profondeur d'enfoncement h de la fibre, la position Z du godet est modifiée par pas de 3 µm. Nous attendons quelques secondes après le déplacement avant de commencer les mesures pour laisser le fluide retourner à sa position d'équilibre. L'origine de h est déterminée à 3 µm près à partir de l'augmentation soudaine de la dissipation qu'on observe sur le spectre de bruit thermique (voir figure 1.5). L'erreur due à la dérive mécanique du moteur et à l'évaporation du liquide est de moins de 5 µm pour une expérience typique pour laquelle on a enfoncé la fibre de 100 µm par pas de 3 µm.

Enfin, la déflexion du levier est mesurée à l'apex de la fibre. Cette position est repérée en balayant le faisceau laser de mesure sur l'extrémité du levier en mesurant l'intensité de la réflexion. De cette façon, on a une cartographie calibrée en position du levier et on peut choisir la position à laquelle on se place. Comme on a mesuré la distance extrémité/fibre sous microscope, on sait où est l'apex de la fibre. On réalise la mesure de la déflexion pendant au moins 5 secondes avec une résolution de 24 bits à 240 kHz pour les leviers mous A et à 500 kHz pour les leviers raides B. La densité spectrale de puissance de la déflexion est calculée avec une résolution qui varie entre 25 Hz et 100 Hz. Le spectre est moyenné environ mille fois pour réduire le bruit statistique.

1.3 Mesures de fluctuations thermiques

Regardons les premiers spectres de bruit que nous obtenons figure 1.5. Comme attendu, on voit que la résonance s'élargit quand on enfonce la fibre dans le liquide. Pour extraire

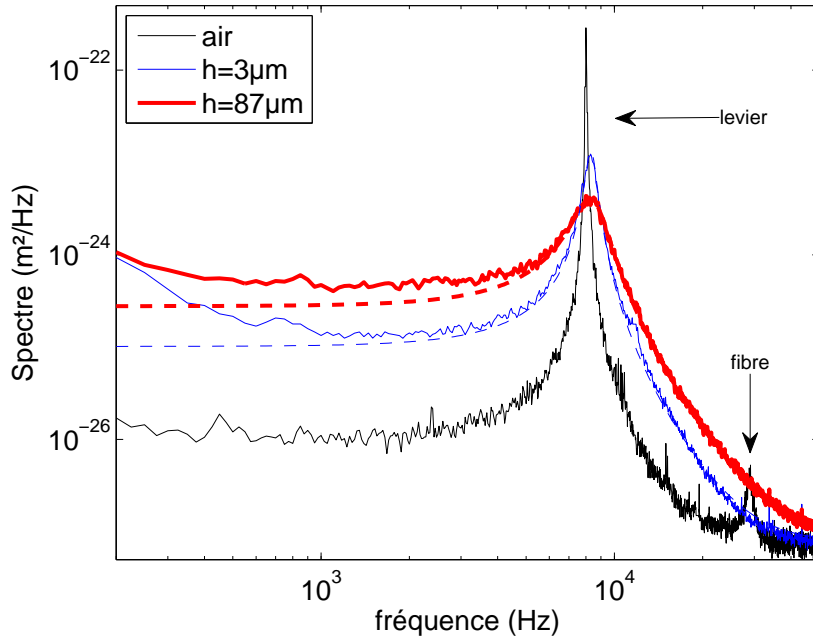


FIGURE 1.5 – Spectre de puissance de la déflexion du microlevier AFM A1s6 pour plusieurs profondeurs d'enfoncement de la fibre dans le décane. En pointillés, ajustement par le modèle de l'oscillateur harmonique de la résonance. On voit que le modèle d'oscillateur harmonique n'ajuste pas bien les points à basse fréquence.

la viscosité à partir de ces spectres de bruit thermique, on doit ajuster cette résonance par un modèle. Le modèle mécanique le plus simple pour décrire une résonance est un système masse/ressort/amortisseur. Soit $z(t)$ la déflexion du microlevier au temps t . $z(t)$ satisfait à l'équation d'oscillateur harmonique simple (SHO) :

$$m\partial_t^2 z + \gamma\partial_t z + kz = F_B \quad (1.1)$$

où m , γ et k sont respectivement la masse, la dissipation et la raideur du modèle SHO. F_B est la force de bruit thermique agissant sur la fibre. Dans l'espace de Fourier, l'équation

1.1 se réécrit :

$$G(\omega) = \frac{F_{B\omega}}{z_\omega} = k - m\omega^2 + i\gamma\omega \quad (1.2)$$

Puisque il n'y a pas de forces extérieures qui agissent sur le levier, on peut utiliser le théorème Fluctuation-Dissipation [11] qui lie le spectre du système à la fonction de réponse mécanique du système :

$$S_z(f) = -\frac{4k_B T}{\omega} \text{Im}\left(\frac{1}{G(\omega)}\right) = \frac{4k_B T \gamma}{(k - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad (1.3)$$

où T est la température du système, k_B est la constante de Boltzmann $\text{Im}(\cdot)$ est la partie imaginaire de son argument, f est la fréquence et $\omega = 2\pi f$ est la pulsation.

Pour commencer, on ajuste les spectres de bruit du levier A1s6 par ce modèle d'oscillateur harmonique dans lequel on rajoute un bruit de base constant en fonction de la fréquence appelé BGN, qui correspond au bruit de grenaille des photodiodes :

$$S_{fit}(f) = \frac{4k_B T \gamma}{(k - m\omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} + BGN \quad (1.4)$$

C'est la méthode utilisée dans la référence [27]. On voit figure 1.5 que l'ajustement n'est pas bon pour les basses fréquences (en dessous de 3-4 kHz). De plus, la valeur de la dissipation obtenue dépend beaucoup de la gamme de fréquence sur laquelle on fait l'ajustement. Par conséquent, on a essayé de trouver ce qui pourrait expliquer cet écart. Nous avons exploré plusieurs pistes que je vais maintenant expliciter.

1.4 Les différentes pistes explorées

1.4.1 Ondes capillaires

La première idée que nous avons eue est que le spectre de bruit thermique pouvait être modifié par les ondes de surface du liquide qui induiraient un mouvement de la fibre [36]. Pour tester cette idée, on a mesuré les spectres de bruits thermiques pour cette même fibre A1s6 d'abord dans de l'eau pure, puis dans cette même eau dans laquelle on a rajouté une petite quantité de Sodium Dodécyl Sulfate (SDS) en dessous de la concentration micellaire critique. Les molécules de surfactant vont donc se mettre préférentiellement à la surface. De cette façon, on diminue la tension de surface du liquide sans modifier la viscosité du milieu. Les spectres de bruit pour une même profondeur d'enfoncement dans ces deux cas sont tracés figure 1.6.

On remarque qu'à basse fréquence, on a effectivement diminué la valeur du spectre en diminuant la tension de surface. Comme c'est la même fibre que précédemment, on peut comparer précisément la gamme de fréquence à laquelle le phénomène se produit. Il n'apparaît qu'en dessous du kHz. Ce n'est donc probablement pas les ondes capillaires qui expliquent le mauvais ajustement du spectre de bruit de la figure 1.5. En revanche, en utilisant une fibre avec un spectre plat en dessous du kHz, comme pour le modèle d'oscillateur harmonique et comme ça devrait être pour les fibres sans revêtement [37] et en soignant la stabilité de l'expérience à basse fréquence², on pourrait se servir de ce système comme sonde pour mesurer le spectre thermique des ondes capillaires [38],[39].

2. Le bruit à 100 Hz est essentiellement du bruit de l'environnement, et il faudrait faire les expériences avec plus de précautions si on voulait avoir des résultats quantitatifs sur cette gamme de fréquence.

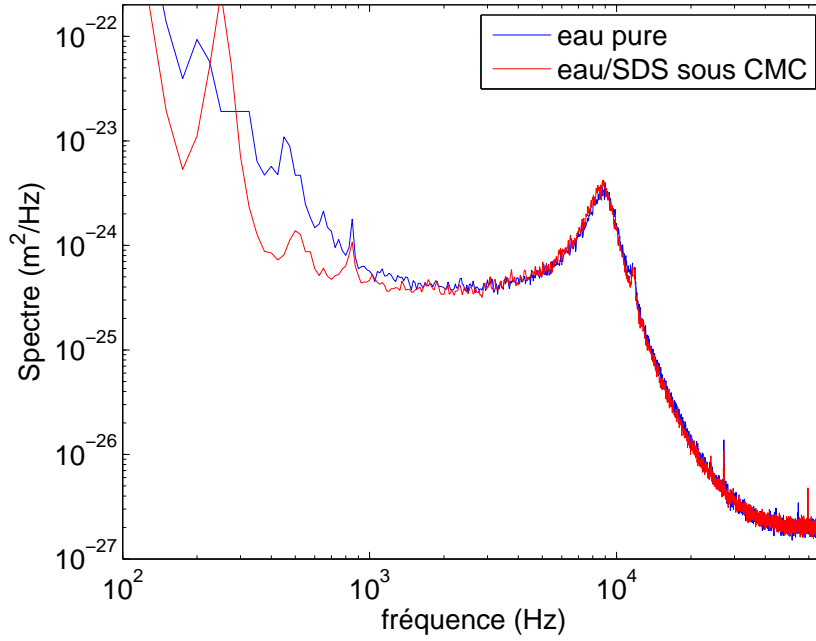


FIGURE 1.6 – Spectres de déflexion du microlevier pour une profondeur d'enfoncement dans de l'eau sans et avec SodiumDodecylSulfate (SDS) en dessous de la concentration micellaire critique (CMC).

1.4.2 Dissipation de la couche limite

La deuxième idée que nous avons eue pour expliquer le mauvais ajustement des données de la figure 1.5 est que le modèle d'oscillateur harmonique simple n'est pas suffisant pour décrire le premier mode de vibration car il néglige la couche limite de dissipation visqueuse. Si on veut tenir compte de cet effet, il faut alors exprimer G^b l'inverse de la fonction réponse, où b indique que c'est le modèle tenant compte de la dissipation de la couche limite. Le calcul a été fait explicitement dans la référence [40] pour une sphère oscillant dans une direction à partir de l'équation de Navier-Stokes dans un fluide incompressible de densité ρ et de viscosité dynamique η . On peut extrapoler ce modèle en supposant qu'il n'y a que des corrections géométriques à la forme de cette équation. Cela se justifie si on se place dans le cadre d'une sphère oscillante de taille finie. On peut alors écrire dans le cas de la fibre :

$$G^b(\omega) = k - (m_c + m_{\text{fluide}})\omega^2 - bd\sqrt{\eta\rho} \omega^{3/2} h \quad (1.5)$$

$$G'^b(\omega) = \gamma_0 \omega + bd\sqrt{\eta\rho} \omega^{3/2} h \quad (1.6)$$

où G^b et G'^b sont respectivement les parties réelles et imaginaires de la fonction G^b , m_c la masse effective du système masse + levier, m_{fluide} la masse du fluide déplacé. Dans notre cas, m_{fluide} représente dans le pire des cas seulement 3% de m_c et sera donc négligé. Dans k , il y a la contribution de la raideur du levier et de celle du ménisque. Aucune des deux ne devrait dépendre de la profondeur d'enfoncement. d est le diamètre de la fibre. b est une fonction géométrique générique $b = b(h, d)$ qui peut dépendre a priori de h la profondeur d'enfoncement de la fibre et de d . La forme explicite de γ_0 a fait l'objet d'une

étude par Broersma [41] dans le cadre d'un cylindre oscillant selon l'axe de la fibre mais nous expliciterons ce modèle plus loin. Ce couple d'équation peut se réécrire en posant $\delta = \sqrt{2\eta/(\rho\omega)}$ l'épaisseur de la couche limite :

$$G^b(\omega) = k - (m_c + m_{\text{fluid}})\omega^2 - \sqrt{2}b\frac{d}{\delta}\eta\omega h \quad (1.7)$$

$$G'^b(\omega) = \gamma_0\omega + \sqrt{2}b\frac{d}{\delta}\eta\omega h \quad (1.8)$$

Cette écriture nous permet d'évaluer si le terme en $\frac{d}{\delta}$ est négligeable. Pour le cas de la fibre A1s6 de diamètre $d = 3.1\ \mu\text{m}$, à la fréquence de résonance (8.2 kHz), δ varie entre $6.8\ \mu\text{m}$ pour le dodécane et $28\ \mu\text{m}$ pour l'huile de silicone 20 mPa.s. Il paraît donc raisonnable de négliger la dissipation de la couche visqueuse. Dans ce cas, on revient au modèle de l'oscillateur harmonique simple décrit par l'équation 1.4.

Le deuxième argument en faveur du fait qu'on peut négliger la dissipation de la couche visqueuse est la forme du spectre. Pour cela, calculons le spectre de bruit S_z^b associé au modèle avec dissipation de la couche limite :

$$S_z^b = \frac{4k_B T(\gamma_0 + \bar{B}h\sqrt{\omega})}{(k - m_c\omega^2 - \bar{B}h\omega^{3/2})^2 + (\gamma_0\omega + \bar{B}h\omega^{3/2})^2} \quad (1.9)$$

où $\bar{B} = b\frac{d}{\delta}\eta h$. On trace cette équation en fonction de la fréquence figure 1.7 et pour la comparer, on trace également le spectre avec la même dissipation en la fréquence de résonance mais sans dépendance en fréquence de la couche limite en prenant sa valeur à la fréquence de résonance i.e. $\bar{B}h\sqrt{\omega} = \bar{B}h\sqrt{\omega_0}$, ce qui revient à tracer l'équation suivante :

$$S_z = \frac{4k_B T(\gamma_0 + \bar{B}h\sqrt{\omega_0})}{(k - m_c\omega^2 - \bar{B}h\omega_0^{3/2})^2 + (\gamma_0\omega + \bar{B}h\omega_0^{3/2})^2} \quad (1.10)$$

qui est exactement un spectre d'oscillateur harmonique simple.

Dans cet exemple, j'ai mis autant de poids aux parties dissipation nulle et dissipation de la couche visqueuse. On voit bien que le changement de comportement à basse fréquence (décroissance au lieu de plateau) n'est pas du tout visible sur nos spectres figure 1.5. Donc même si cet effet existe, il n'est pas visible sur nos données de fibre A1s6. En revanche, si on travaille à plus haute fréquence, l'épaisseur de la couche limite δ diminue et l'effet n'est plus négligeable. Il faut donc toujours comparer le diamètre d de la fibre et δ pour savoir si on peut ou pas négliger ce terme.

1.4.3 Masse ajoutée

La troisième idée plausible pour expliquer le mauvais ajustement des données par le modèle d'oscillateur harmonique simple est que les modes de vibration du levier peuvent être modifiés quand on ajoute une masse à son extrémité. Ceci a été montré par Laurent et al. [42] au laboratoire avec des leviers sur lesquels ont été collées des billes de verre. Pour cela, ils ont mesuré la déflexion du microlevier le long du levier avec et sans bille collée à son extrémité.³ La bille de quelques dizaines de microns de diamètre rajoute une masse à l'extrémité du levier, ce qui rajoute une contrainte supplémentaire. Néanmoins, ils n'ont pas vu d'effet sur le premier mode de vibration. Avec notre système, il est difficile

3. Cela est possible sur cet interféromètre grâce à une lentille dont la position est contrôlée par des moteurs (voir figure 6.1) et qui focalise chacun des faisceaux lasers sur le levier.

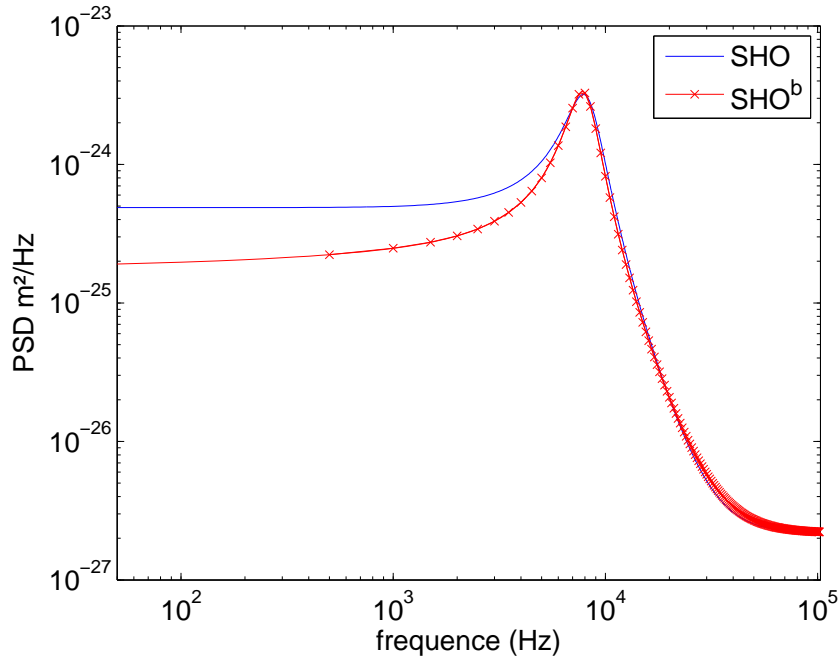


FIGURE 1.7 – Spectres de déflexion calculés pour les valeurs suivantes $k = 0.3 \text{ N/m}$, $m = 1 \times 10^{-10} \text{ kg}$, $\gamma_0 = 1 \times 10^{-6} \text{ Ns/m}$ et $\bar{B}h = \gamma_0 / \sqrt{\omega_0}$ où $w_0 = \frac{k}{m}$. Le modèle S_z^b est calculé directement à partir de l'équation 1.9 alors que le modèle S_z est calculé à partir de l'équation 1.10

de faire les mesures sur le même levier avec et sans fibre en raison du mauvais taux de réussite du collage des fibres. Cela dit, on a fait des mesures sur un levier fibré et on a regardé si le premier mode de vibration pouvait être raisonnablement ajusté par le modèle d'Euler-Bernoulli des poutres libres/encastées.

La façon d'obtenir la déflexion quadratique moyenne le long du levier est expliqué dans [34] et [43] mais je vais en rappeler les grandes lignes.

On a réalisé ces mesures sur la fibre B7s2. On mesure la déflexion et on calcule le spectre de bruit thermique en chaque point espacé de $10 \mu\text{m}$ le long du levier. Les spectres à $40 \mu\text{m}$ et $190 \mu\text{m}$ de l'extrémité libre du levier sont représentés figure 1.8. Le bruit de fond varie d'une position à l'autre car il est lié au contraste accessible qui dépend de la position de la lentille de focalisation car le réglage optique est optimisé pour un point du levier et n'est pas modifié pendant la mesure le long du levier. Théoriquement, la déflexion quadratique moyenne associée à un mode de vibration est égale à l'intégrale du spectre de ce mode :

$$\langle z^2 \rangle = \int S_z(f) df \quad (1.11)$$

où $\langle . \rangle$ représente la moyenne temporelle. Or expérimentalement, on n'a pas accès au spectre sur toute la plage de fréquence. De ce fait, on est obligé de compléter le spectre aux fréquences pour lesquelles on n'a pas d'information, soit qu'on ne l'a pas mesuré, soit que le bruit de fond est trop important comme on le voit sur nos données de la figure 1.10. Si on calcule uniquement l'intégrale entre deux fréquences finies $\int_{f_{inf}}^{f_{sup}} (S^{exp}(f) - \text{BGN}) df$ où BGN est le bruit de base, la valeur de l'intégrale va fortement dépendre de la plage de fréquence choisie. De plus, travailler à plage de fréquence fixe ne convient pas si la

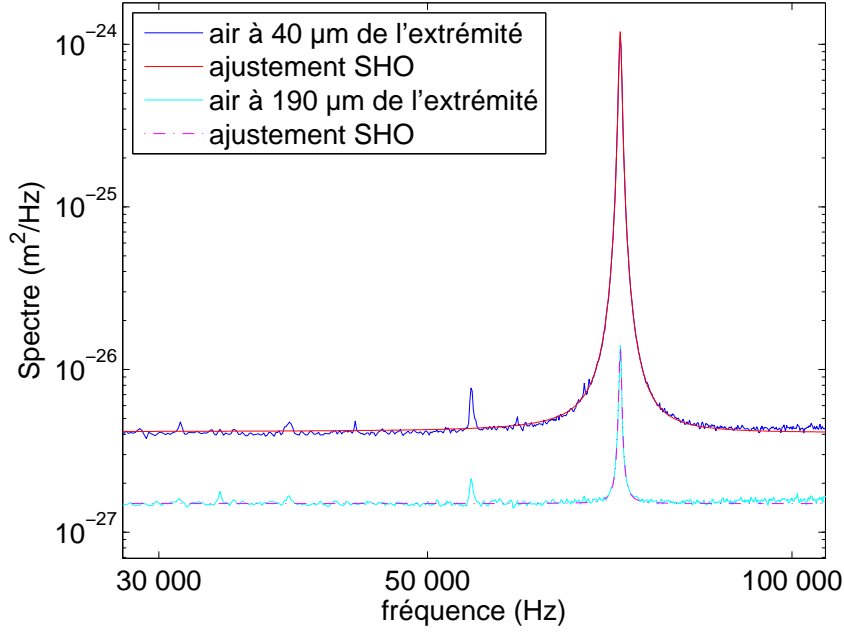


FIGURE 1.8 – Spectres de bruits thermiques d'un microlevier à 40 μm et à 190 μm de l'extrémité libre lorsque la fibre est à l'air. Les ajustements de la résonance sont fait avec un modèle d'oscillateur harmonique simple (SHO) avec un bruit de fond BGN constant.

résonance s'élargit en raison d'un changement de dissipation. Pour corriger ces effets, on normalise la déflexion quadratique moyenne de la façon suivante :

$$\langle z^2 \rangle_m = \frac{\int_{f_{inf}}^{f_{sup}} (S^{exp}(f) - BGN) df \int_{-\infty}^{\infty} (S^{fit}(f) - BGN) df}{\int_{f_{inf}}^{f_{sup}} (S^{fit}(f) - BGN) df} \quad (1.12)$$

où $S^{exp}(f)$ est le spectre mesuré expérimentalement, $S^{fit}(f)$ est l'ajustement du spectre par un modèle d'oscillateur harmonique et f_{inf} et f_{sup} sont les bornes sur lesquelles ont fait l'ajustement de la résonance. De cette façon, la mesure de la déflexion quadratique moyenne ne dépend plus de la gamme de fréquence utilisée. Or le théorème de l'équipartition nous dit que :

$$\int_{-\infty}^{\infty} (S^{fit}(f) - BGN) df = k_B T / k_{fit} \quad (1.13)$$

où k_{fit} est la valeur de la raideur déduite de l'ajustement. Au lieu de faire le calcul explicite, on peut directement écrire :

$$\langle z^2 \rangle_m = \frac{\int_{f_{inf}}^{f_{sup}} (S^{exp}(f) - BGN) df}{\int_{f_{inf}}^{f_{sup}} (S^{fit}(f) - BGN) df} * k_B T / k_{fit}. \quad (1.14)$$

Si l'ajustement était parfait, on pourrait prendre directement $\langle z^2 \rangle_m = k_B T / k_{fit}$. Mais comme ce n'est pas le cas, on préfère privilégier les données là où on en a.

On fait cette mesure sur le levier B7s2 à l'air et on obtient les résultats tracés figure 1.9. On compte les distances à partir de l'extrémité libre car elle est beaucoup plus facile

à repérer expérimentalement que l'extrémité encastrée pour laquelle l'oscillation du levier est nulle.

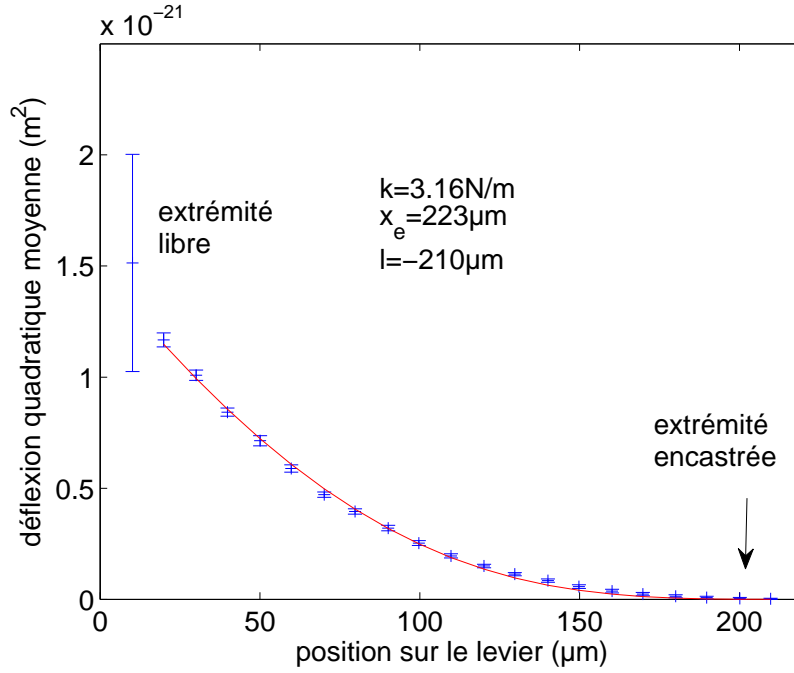


FIGURE 1.9 – Croix bleues : Déflexion quadratique moyenne le long d'un microlevier fibré à l'air calculée selon l'équation 1.14. La barre d'erreur est l'aire dans la plage de fréquence de l'ajustement du bruit de fond : $BGN * (f_{sup} - f_{inf})$. Le premier point sur l'extrémité est plus bruité car l'intégralité du faisceau n'est pas réfléchi par le levier. Trait continu rouge : Ajustement par le modèle d'Euler-Bernoulli d'une poutre encastrée/libre. Le modèle semble cohérent.

On essaye d'ajuster la courbe avec l'équation d'Euler-Bernoulli pour une poutre encastrée libre où la déflexion quadratique moyenne est donnée par :

$$\langle z^2(x) \rangle = \frac{3k_B T}{\alpha_n^4 k} |f_n(x - x_e)|^2 \quad (1.15)$$

où x est la position longitudinale sur le levier, x_e la position de l'encastrement et les α_n sont les racines de $1 + \cos(\alpha_n)\cosh(\alpha_n) = 0$ ($\alpha_1 = 1.875, \alpha_2 = 4.694...$). n désigne le numéro du mode de vibration. Les fonctions $f_n(x - x_e)$, appelés modes normaux ; sont données par :

$$f_n(x - x_e) = \left(\cos\left(\alpha_n \frac{x - x_e}{l}\right) - \cosh\left(\alpha_n \frac{x - x_e}{l}\right) \right) - \left(\sin\left(\alpha_n \frac{x - x_e}{l}\right) - \sinh\left(\alpha_n \frac{x - x_e}{l}\right) \right) \quad (1.16)$$

$$* \frac{\cos(\alpha_n) + \cosh(\alpha_n)}{\sin(\alpha_n) + \sinh(\alpha_n)}.$$

où l est la longueur algébrique du levier (de l'encastrement à la partie libre). On trace en rouge figure 1.9 l'ajustement des points expérimentaux, avec k , x_e et l comme paramètres libres. L'ajustement est correct et les valeurs obtenues semblent compatibles avec les valeurs nominales de ce type de microlevier $l = 210 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$ et $k = 3 \text{ N/m} \pm 3 \text{ N/m}$. A priori, il

n'y a pas de déformation flagrante du premier mode de vibration du microlevier en raison de la présence de la fibre à son extrémité.

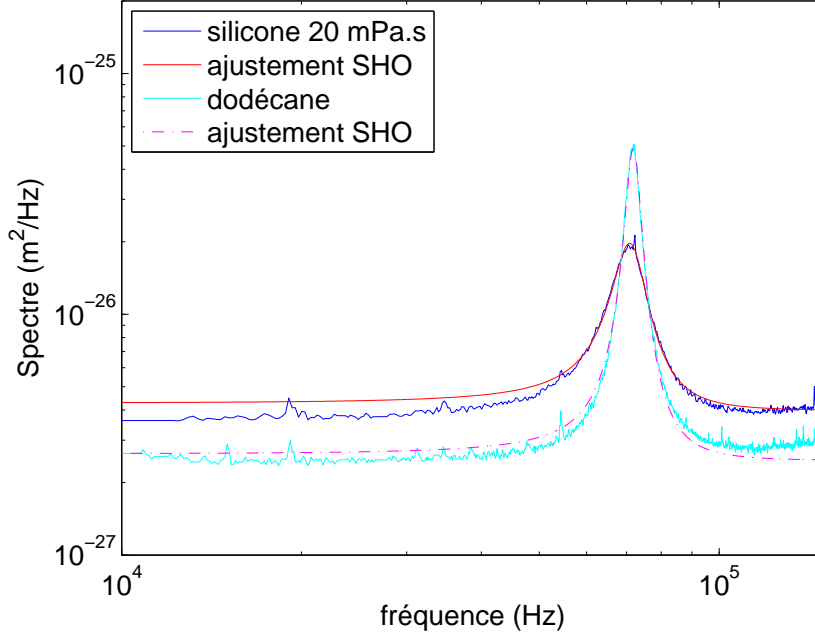


FIGURE 1.10 – Spectres de bruits thermiques d'un microlevier à $90\ \mu\text{m}$ de l'extrémité libre lorsque la fibre est plongée dans le silicone 20 mPa.s et le dodécane. Les ajustements de la résonance sont fait avec un modèle d'oscillateur harmonique simple (SHO) avec un bruit de fond BGN constant.

On a regardé également si les modes de vibration se déformaient lorsqu'on plongeait la fibre dans le liquide. On a effectué les mêmes mesures de déflexion quadratique moyenne le long du levier après avoir plongé la fibre à deux profondeurs différentes dans le dodécane et à deux profondeurs différentes dans l'huile de silicone. Notons que la dissipation dans le dodécane à $20\ \mu\text{m}$ ($\eta = 1.38\ \text{Pa}\cdot\text{s}$) est plus faible que dans l'huile de silicone 20 mPa.s à $20\ \mu\text{m}$. L'idée est de vérifier si le modèle d'Euler-Bernoulli tel que je l'ai présenté est encore valable lorsque la fibre est immergée. Car si ce modèle est bon, on ne devrait pas observer de changements de la déflexion quadratique moyenne dans un même liquide. En effet, selon le modèle; cette déflexion ne dépend que de la raideur. Or dans un même liquide, éventuellement, on change de raideur en raison de la présence du ménisque mais elle reste la même pour deux profondeurs d'enfoncement différentes.

Au premier abord (voir figure 1.11), il semblerait qu'il y ait un effet de la dissipation sur le premier mode de vibration. On peut tracer également l'écart à la déflexion à l'air normalisé par la déflexion à l'air figure 1.12. Malheureusement, la façon dont sont analysées ces données se heurte au même problème que celui rencontré sur les données de fibre A1s6, c'est-à-dire que l'ajustement par un modèle d'oscillateur harmonique n'est pas bon (voir figure 1.10). Cela s'explique essentiellement par le fait que ce levier résonne à très haute fréquence, on est proche du bruit de base constitué du bruit de grenaille des photodiodes et de la carte d'acquisition (remontée autour de 100 kHz). Enfin, à cette fréquence, il serait sans doute plus judicieux de prendre le modèle de spectre S_z^b mais le rapport signal sur bruit des données n'est pas suffisant pour espérer un ajustement correct. C'est

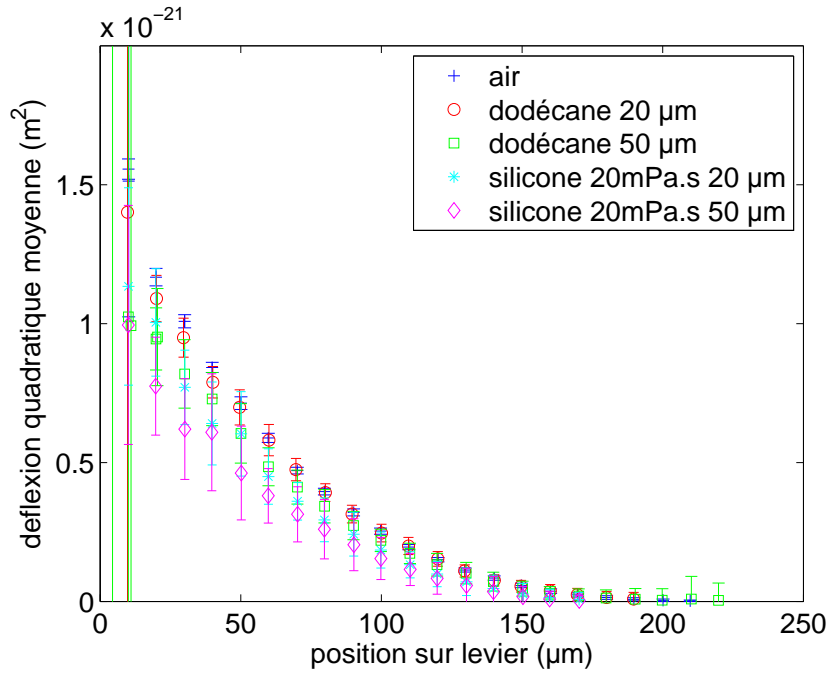


FIGURE 1.11 – Déflexion quadratique moyenne le long d'un microlevier à l'air et alors que la fibre est plongée de différentes profondeurs dans différents liquides. Plus la dissipation est grande, plus l'erreur est grande.

pourquoi les barres d'erreur sont plus grandes que pour le spectre à l'air. Donc même si on a envie de dire qu'il y a un effet de l'immersion sur la deflexion quadratique du spectre (par l'intermédiaire d'une masse ajoutée comme dans le modèle développé dans [42] ou par des effets plus originaux liés à la dissipation), l'incertitude sur ces données ne nous permet pas de conclure sur la validité du modèle d'Euler-Bernouilli dans le cadre d'une fibre partiellement immergée.

1.4.4 Modes de la fibre

Une étude plus attentive du spectre de bruit thermique de la fibre A1s6, figure 1.5, à l'air nous montre une résonance autour de 30 kHz. Cette résonance n'est pas le deuxième mode de résonance du microlevier qui doit être à $(\alpha_2/\alpha_1)^2 f_0 = 51$ kHz mais bien le premier mode de vibration de la fibre. En effet, lorsqu'on plonge la fibre dans le liquide, cette résonance "disparaît". Mais en réalité, il faut bien que l'énergie associée à ce mode de vibration aille quelque part. Pour en comprendre la raison, nous avons essayé de fabriquer des leviers fibrés où la résonance de la fibre se situe à plus haute fréquence que celle du levier. Pour cela, on a pris des leviers plus raides et à peu près le même type de fibre.

On voit figures 1.13 et 1.14 les spectres de bruit thermique des leviers respectivement B12s3 et B10s2. Sur la figure 1.13, on a représenté le spectre à l'air et à trois profondeurs d'enfoncement différentes. On a réussi à bien séparer le premier mode de vibration de la fibre et celui du levier. On voit clairement le suramortissement du premier mode de la fibre en un spectre de type lorentzien. Malheureusement, la résonance du levier est trop proche de la deuxième résonance de la fibre pour proposer un modèle d'ajustement du spectre. Sur la figure 1.14 en trait épais, c'est le spectre à l'air et le dégradé de couleurs vers le rouge qui

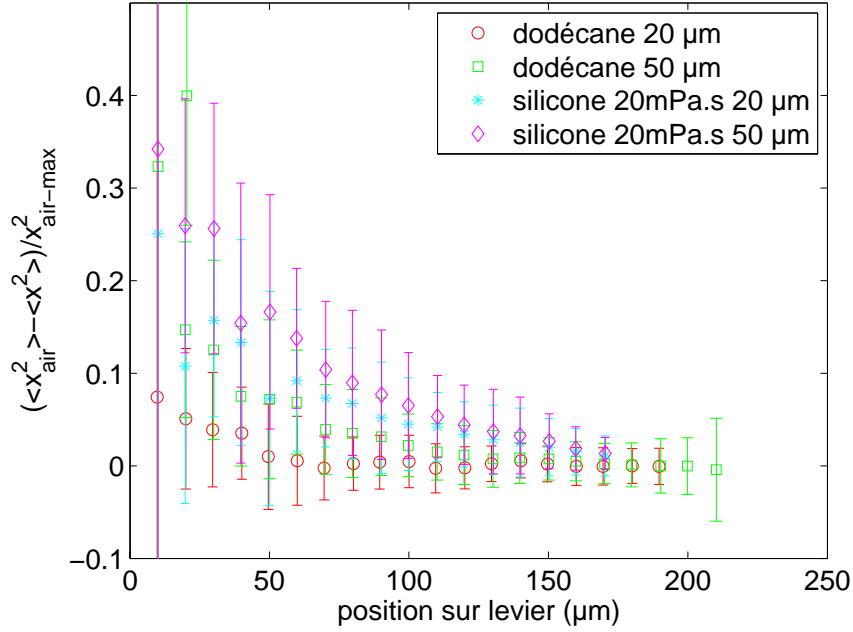


FIGURE 1.12 – Différence de la déflexion quadratique moyenne le long d'un microlevier de la fibre à l'air et de la fibre plongée dans différents liquides normalisée par la déflexion maximale à l'air

indiquent l'enfoncement de la fibre dans le liquide. On voit également un suramortissement de la résonance de la fibre vers les fréquences autour de 10 kHz. Les deux résonances restent cependant trop rapprochées en fréquence pour faire une analyse correcte. En revanche la figure 1.15 donne un exemple de spectre de bruit où les deux résonances sont suffisamment bien séparées dans le fluide (B10s3). A partir de ce jeu de données, on peut maintenant proposer un modèle de couplage de mode entre le microlevier et la fibre.

1.5 Modèles d'ajustement

Cette partie ne concernera que le levier B10s3 qui résonne à haute fréquence

Le modèle d'oscillateurs couplés que l'on choisit est le suivant : on suppose que la fibre a un mouvement d'oscillateur harmonique simple. Si y est la déflexion latérale de son extrémité (voir figure 1.4), alors la transformée de Fourier temporelle de sa déflexion y_ω est décrite par :

$$(k_f - m_f \omega^2 + i \gamma_f \omega) y_\omega = F_f \quad (1.17)$$

où m_f , k_f et γ_f sont respectivement la masse effective, la raideur et la dissipation de la fibre et F_f est la transformée de Fourier du bruit thermique agissant sur la fibre, dont le spectre est $S_{F_f} = 4k_B T \gamma_f$. Le spectre du bruit thermique de la fibre $S_y(f)$ est alors donné par :

$$S_y(f) = \frac{4k_B T \gamma_f}{(k_f - m_f \omega^2)^2 + (\gamma_f \omega)^2} \quad (1.18)$$

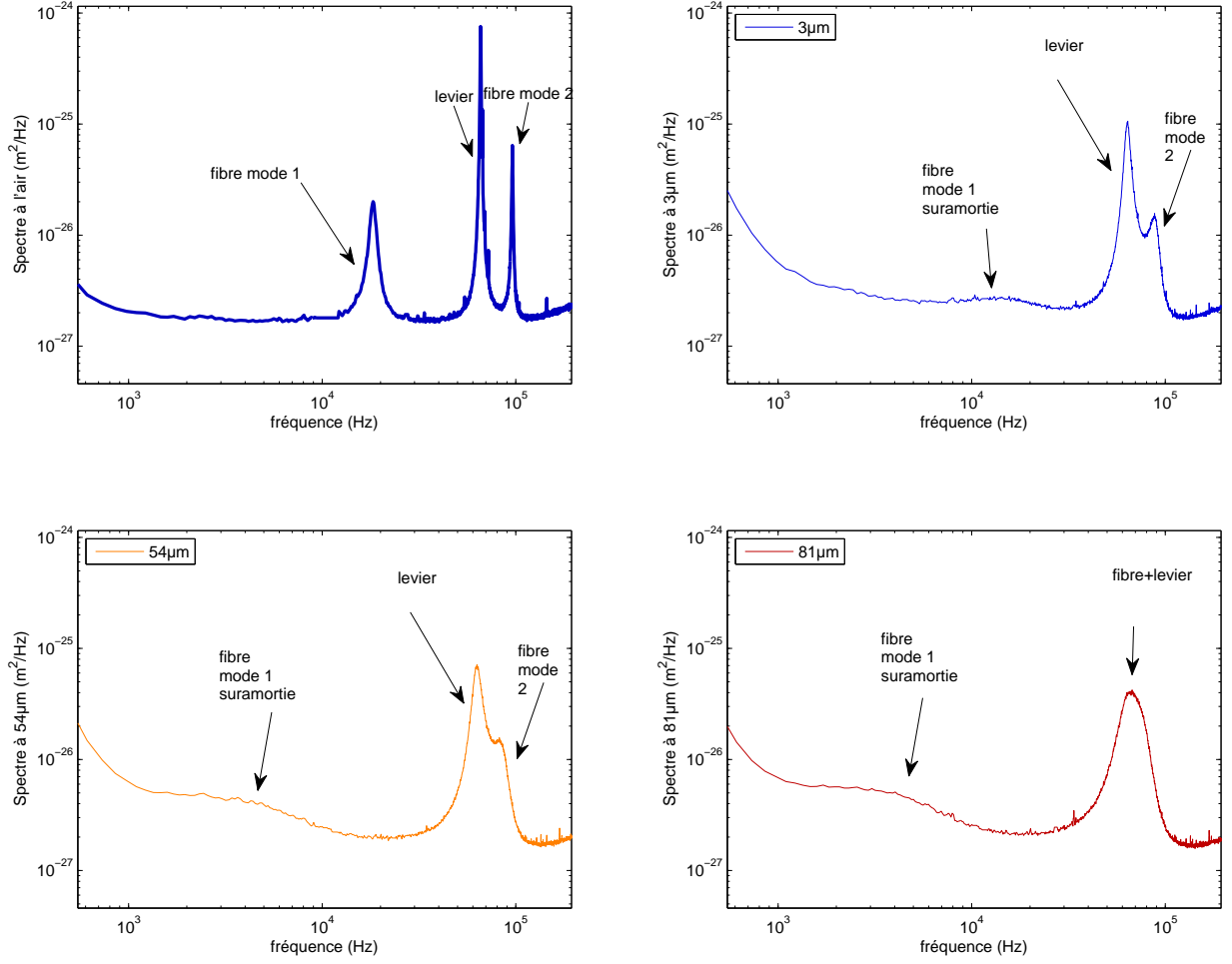


FIGURE 1.13 – Spectres de bruit thermique du microlevier B12s3. En trait épais : spectre dans l'air. Dégradé de couleurs vers le rouge : fibre de plus en plus enfoncée dans l'hexadecane. On voit que le mode 1 de la fibre qui résonne dans l'air autour de 20 kHz est suramorti vers les basses fréquences. En revanche le mode deux de la fibre est trop proche en fréquence de la résonance du levier pour dissocier les effets.

On suppose ensuite que le mouvement de la fibre applique un couple sur l'extrémité du levier et donc que l'équation décrivant la transformée de Fourier z_ω de la déflexion z du levier est :

$$G(\omega)z_\omega = (k - m\omega^2 + i\gamma\omega)z_\omega = F_{c\omega} + \alpha y_\omega \quad (1.19)$$

où $G(\omega)$ est l'inverse de la fonction réponse du levier et $F_{c\omega}$ est la transformée de Fourier du bruit thermique agissant sur le levier, dont le spectre est $S_F = 4k_B T \gamma$. Le terme en αy_ω est la façon la plus simple d'exprimer un couplage entre le levier et la fibre. On suppose qu'on peut négliger l'effet du levier sur la fibre.

Maintenant, on peut écrire le spectre de bruit thermique du levier couplé à la fibre S_z^{CHO}

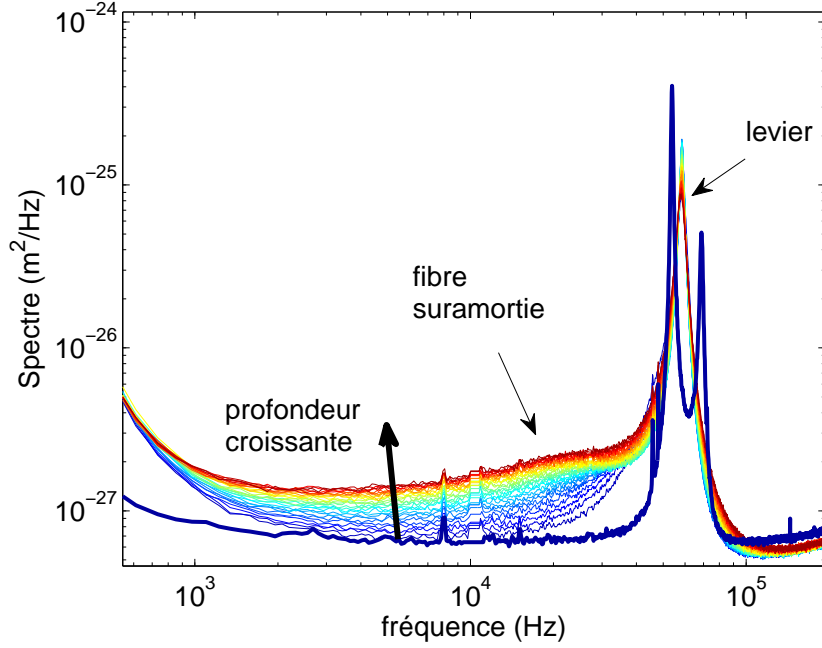


FIGURE 1.14 – Spectres de bruit thermique du microlevier B10s2. En trait épais : spectre à l'air. Dégradé de couleurs vers le rouge : fibre de plus en plus enfoncée dans le liquide. On voit autour de 60 kHz à l'air deux pics de résonance dont l'un des deux va être bien plus amorti que l'autre lors de l'enfoncement de la fibre dans le liquide.

$$S_z^{\text{CHO}}(f) = S_z(f) + \frac{\alpha^2}{|G|^2} S_y(f) \quad (1.20)$$

ou en explicitant tous les termes :

$$S_z^{\text{CHO}}(f) = \frac{4k_B T \gamma}{(k - m\omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \left(1 + \frac{\gamma_f / \alpha^2}{\gamma [(k_f / \alpha^2 - m_f / \alpha^2 \omega^2)^2 + (\gamma_f / \alpha^2)^2 \omega^2]} \right). \quad (1.21)$$

Comme on a vu que la résonance de la fibre était suramortie quand elle plongeait dans le liquide, on néglige la partie inertielle :

$$S_z^{\text{CHO}}(f) = \frac{4k_B T \gamma}{(k - m\omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \left(1 + \frac{\gamma_f / \alpha^2}{\gamma [(k_f / \alpha^2)^2 + (\gamma_f / \alpha^2)^2 \omega^2]} \right). \quad (1.22)$$

C'est par cette équation 1.22 qu'on ajuste les spectres de la figure 1.15 (en traits pointillés). On laisse tous les paramètres libres (à part la température) i.e. k , m , γ , k_f / α^2 , et γ_f / α^2 . Comme ils sont nombreux, j'ai développé une procédure itérative sur chacune des résonances qui permet de faire converger l'ajustement. Le détail de cette procédure est donné en annexe.

L'ajustement représenté en traits pointillés sur la figure 1.15 est plutôt bon malgré un léger écart autour de 10 kHz. Calculons alors l'épaisseur de la couche limite δ à cette fréquence et comparons-la au diamètre $d = 2.5 \mu\text{m}$ de la fibre pour voir si on peut négliger les termes de dissipation visqueuse. Dans l'hexadecane à la fréquence de résonance du levier B10s3, $\delta = 4.5 \mu\text{m}$. On commencerait donc à voir l'effet de la dissipation de la

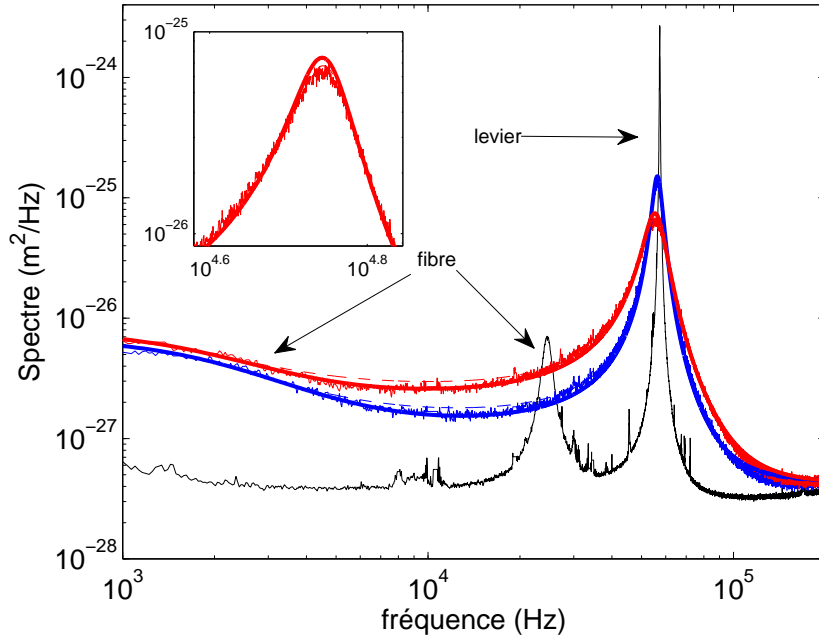


FIGURE 1.15 – Spectre de bruit thermique du microlevier B10s3 dans l'hexadecane pour lesquelles les résonances de la fibre et du levier sont suffisamment séparées. En noir : spectre à l'air. Bleu : 3 μm d'immersion. Rouge : 87 μm d'immersion. En traits pointillés : ajustement par un modèle d'oscillateurs harmoniques couplés (CHO). En traits épais : ajustement par un modèle d'oscillateurs couplés avec dissipation de la couche visqueuse (CHO^b)

couche visqueuse. Il n'est pas aberrant, au vu de la qualité du spectre de bruit de tenter un ajustement par un modèle d'oscillateurs couplés $S_z^{\text{CHO}^b}$:

$$S_z^{\text{CHO}^b}(f) = S_z^b(f) + \frac{\alpha^2}{|G^b|^2} S_y(f) \quad (1.23)$$

Cet ajustement, effectué également par itération avec cette fois-ci la masse m et la raideur k du levier fixée est représenté en traits épais sur la figure 1.15 et détaillé en annexe. On remarque qu'il coïncide comme attendu à la courbe à 10 kHz mais que l'ajustement de la résonance est un peu moins bon.

Vérifions à chaque profondeur d'enfoncement que l'ajustement du spectre qui semble bon sur le spectre expérimental donne des valeurs cohérentes des paramètres libres. Commençons figure 1.16 par regarder les valeurs de la raideur k et de la masse m du levier B10s3 en fonction de la profondeur d'enfoncement obtenues à partir d'un modèle d'oscillateurs harmoniques simples couplés. Il n'y a pas de raison que la raideur effective du levier change puisque la géométrie de la fibre a été choisie de façon à ce que le ménisque ne change pas de forme en fonction de la profondeur d'enfoncement de la fibre. Quand bien même on aurait une raideur supplémentaire due au ménisque, celle-ci doit rester constante. On ne voit pas de variation de plus de 5% à part pour les toutes premières profondeurs.

Il en est de même pour la masse effective m . Puisqu'on a vu que la masse de fluide déplacée joue un rôle négligeable, il ne devrait pas y avoir de variation de la masse dans un modèle d'oscillateurs harmoniques simples couplés CHO. On ne voit pas de variation de la masse de plus de 5%. Donc le modèle d'oscillateur harmonique simple pour la fibre

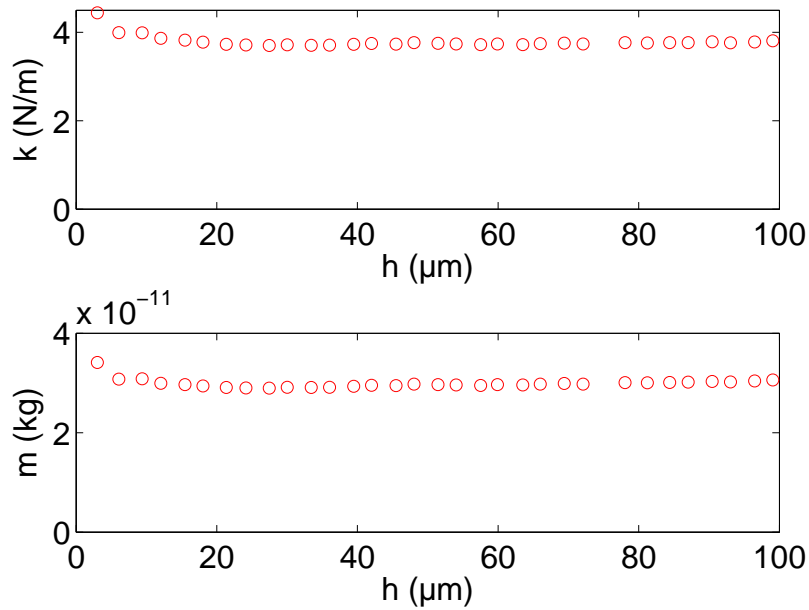


FIGURE 1.16 – Valeur de la raideur et de la masse du levier B10s3 en fonction de la profondeur d'enfoncement dans l'hexadecane. A part à petite profondeur d'enfoncement, elles restent à peu près constantes.

est autocohérent. On ne voit pas à ce stade dans les paramètres un effet caché du terme \bar{B} (équation 1.9) qui devrait se glisser dans la masse et la raideur de façon un peu complexe et qui lui, dépend de la profondeur d'enfoncement.

On ne peut pas regarder la progression de la masse et la raideur du levier pour le modèle CHO^b puisqu'on les a imposé constantes pour que l'ajustement puisse converger.

Sur la dissipation γ du levier figure 1.17, en revanche, on peut constater la différence notable entre les deux modèles. En points rouges est tracée la dissipation γ du modèle CHO simple alors qu'en croix bleues est tracée la dissipation γ_0 du modèle CHO^b. La différence entre les deux est donc le terme en $\bar{B}h\sqrt{\langle \omega \rangle}$ où $\langle \omega \rangle$ est la pulsation moyenne sur la plage étudiée. Les deux comportements sont linéaires en fonction de la profondeur d'enfoncement. On verra dans la partie suivante que c'est le comportement attendu. Si on croit aux valeurs données par l'ajustement, c'est ici qu'on voit le plus clairement l'effet de la dissipation de la couche visqueuse. En utilisant le modèle d'oscillateur harmonique simple, on surestime la dissipation à fréquence nulle.

Enfin, on peut regarder figure 1.18 les paramètres d'ajustements de la partie fibre, c'est à dire, k_f/α^2 et γ_f/α^2 en fonction de la profondeur d'enfoncement (il n'y a pas la masse car dès que la fibre est enfoncée dans le liquide, la résonance est suramortie). Le premier point rassurant c'est que les deux modèles donnent les mêmes valeurs pour la raideur et la dissipation. La dépendance en la profondeur d'enfoncement h semble raisonnable. En effet, la raideur est constante mise à par les tous premiers points. En revanche, la dissipation augmente et tend à saturer pour les grandes profondeurs h . Ce comportement peut être expliqué par le fait que γ_f est la dissipation du mode de déflexion de la fibre. Or cette déflexion a une grande amplitude de déplacement à son extrémité libre et une amplitude nulle à son point d'accroche. Ainsi, la partie immobile de la fibre ne contribuera plus

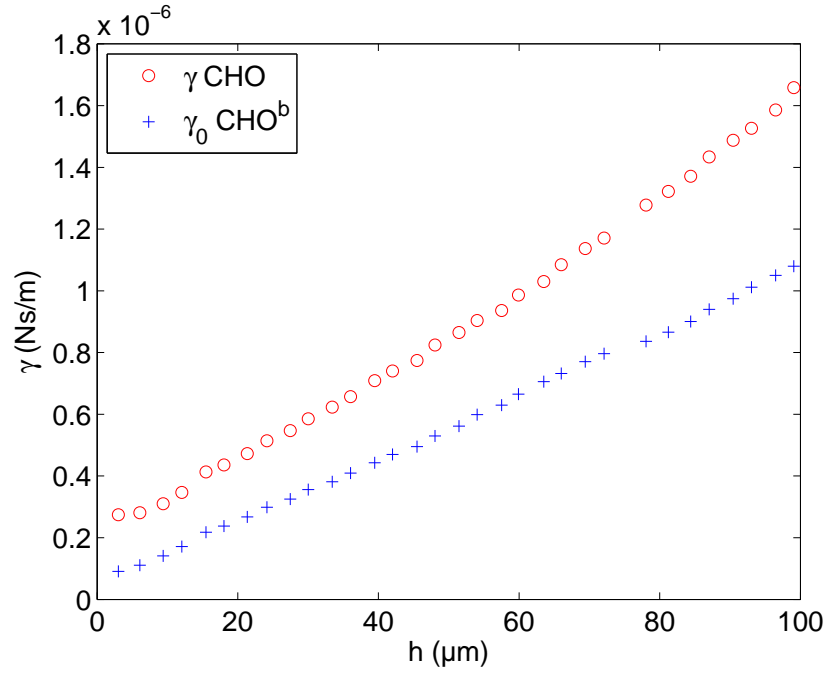


FIGURE 1.17 – Valeurs de la dissipation du microlevier B10s3 en fonction de la profondeur d'enfoncement dans l'hexadecane selon les deux modèles d'ajustement utilisés. Si on néglige la dissipation qui dépend de la fréquence, on surestime la dissipation à fréquence nulle.

à la dissipation. On a alors une dissipation qui augmente rapidement à petit h (grands déplacement latéraux) et lentement à grand h (petits déplacements latéraux).

L'ensemble des paramètres d'ajustement donnent des résultats autocohérents selon les modèles d'ajustement. Néanmoins, on est encore dans un cas pour lequel les effets de la dépendance fréquentielle de la dissipation est faible par rapport à ce qu'on observe sur le spectre, c'est pourquoi on arrive ici aux limites de ce qu'on peut extraire de nos données. Pour voir plus clairement l'effet de la dissipation de la couche limite dans le liquide sur le spectre de bruit thermique, c'est-à-dire le terme qui a une dépendance en $\sqrt{\omega}$ il faudrait faire des expériences avec des fibres beaucoup plus épaisses de façon à augmenter le rapport R/δ ou des leviers beaucoup plus raides pour explorer les hautes fréquences du spectre et donc augmenter $1/\delta$.

Pour conclure sur les modèles d'ajustement, on est maintenant convaincu qu'il existe un couplage de mode entre la fibre et le microlevier et que ce couplage est bien représenté par un modèle CHO ou CHO^b selon les fréquences auxquelles on travaille. C'est pourquoi, on peut maintenant retraiter notre jeu de données précédent (fibre A1s6) avec ce modèle de couplage.

1.6 Traitement des données basses fréquences : vers un viscosimètre à l'échelle micrométrique

Cette partie ne concernera que le levier A1s6 qui résonne à basse fréquence

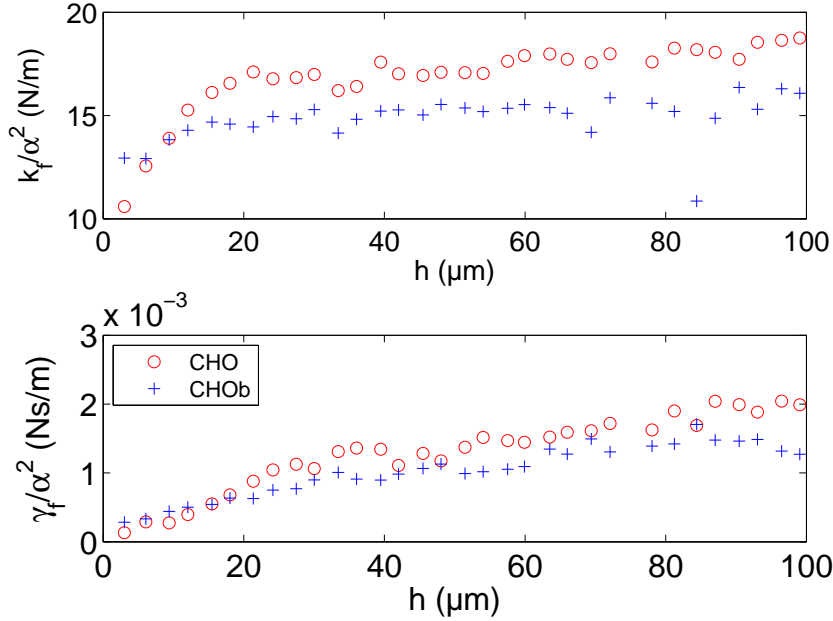


FIGURE 1.18 – Valeurs de la raideur et de la dissipation de la fibre pour le levier B10s3 en fonction de la profondeur d’enfoncement de la fibre dans de l’hexadécane. On observe que la raideur de la fibre reste à peu près constante alors que la dissipation augmente avec la profondeur d’enfoncement pour finalement saturer.

1.6.1 Ajustement des données

Reprenons donc notre jeu de données de la fibre A1s6. On voit qu’à l’air figure 1.5, la résonance de la fibre est à peu près à la même fréquence que la résonance de la fibre B10s3 avec laquelle on a fait le travail du modèle de couplage. On peut donc raisonnablement supposer que la fréquence de coupure de la fibre quand elle est immergée est également aux alentours de 2 kHz. On peut alors ajuster par le modèle d’oscillateurs couplés simple CHO donné par l’équation 1.22. Les ajustements pour une profondeur d’enfoncement mais plusieurs liquides sont représentés figure 1.19. On prend le modèle d’oscillateurs harmoniques simples puisque non seulement on a vu que le diamètre de la fibre devient petit comparé à l’épaisseur de la couche limite δ mais de plus les données spectrales ne nous permettent pas d’observer l’influence d’une dissipation en fonction de la fréquence. L’ajustement est bien en accord avec nos données et ajuste correctement le spectre autour de 1 kHz. Le petit décrochement du dodécane et de l’hexadécane en dessous de 0.3 kHz est dû au bruit basse fréquence en $1/f$ dû aux revêtements des leviers connu dans la littérature des microleviers AFM [44].

Vérifions maintenant la cohérence des paramètres libres obtenus à partir de ces ajustements. On a tracé figure 1.20, la raideur k et la masse m du microlevier en fonction de la profondeur d’enfoncement de la fibre dans l’hexadécane. Comme pour les données du levier raide, les valeurs de raideur et de masse restent à peu près constantes ce qui justifie l’utilisation du modèle d’oscillateurs harmoniques simples couplés. En revanche ces valeurs de raideur et de masse ne correspondent pas exactement aux valeurs obtenues dans l’air qui sont $k_{air} = 0.25 \text{ N/m}$ et $m_{air} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ kg}$. Cette différence ne s’explique pas uniquement par l’addition de la raideur du ménisque qui doit être autour de 0.02 N/m .

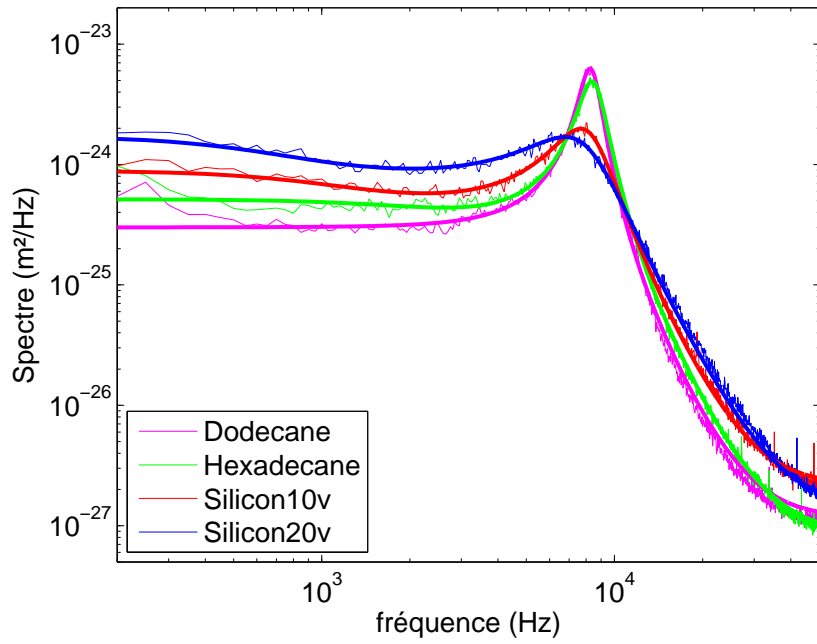


FIGURE 1.19 – Spectres de bruit thermique d'un microlevier pour une profondeur d'enfoncement de $63\ \mu\text{m}$ pour plusieurs liquides de viscosités différentes. Les ajustements sont fait avec le modèle CHO selon la procédure décrite en annexe.

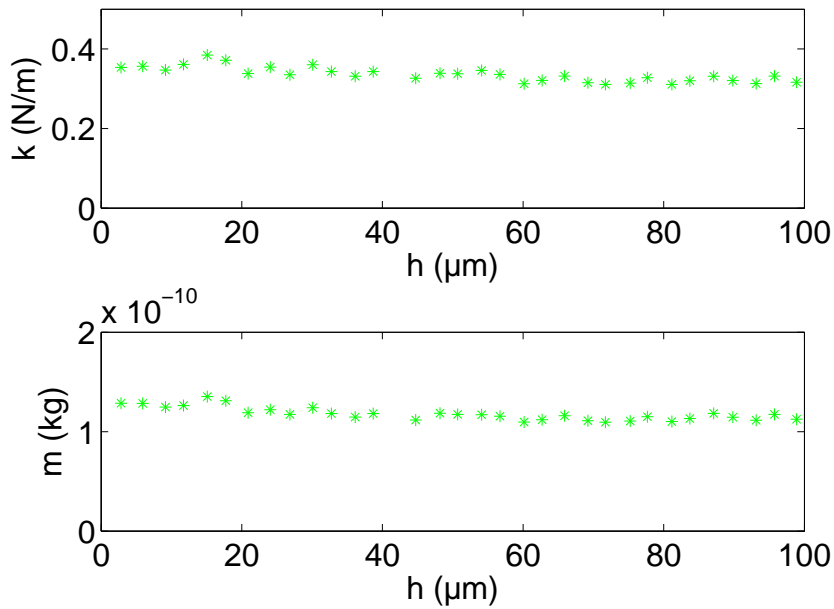


FIGURE 1.20 – Valeurs de la raideur k et de la masse m du levier A1s6 dans l'hexadécane obtenus à partir du modèle CHO.

Cette différence peut venir du fait que le modèle d'oscillateurs couplés néglige l'effet du levier sur la fibre ou qu'on néglige les mouvements transverses de la fibre. Elle peut aussi venir de l'ajustement en lui-même car il est intrinsèquement délicat de séparer les effets de la fibre et du levier. Il semble donc important de garder la même procédure d'analyse si on veut obtenir des résultats comparables. On trace figure 1.21 la raideur k_f/α^2 et la dissipation γ_f/α^2 de la fibre. Comme pour les données du levier raide, la raideur de la fibre reste constante alors que la dissipation de la fibre sature à grande profondeur. Les données sont globalement plus bruitées ce qui est prévisible puisque la résonance de la fibre et celle du microlevier sont peu séparées en fréquence ce qui rend difficile l'ajustement du spectre.

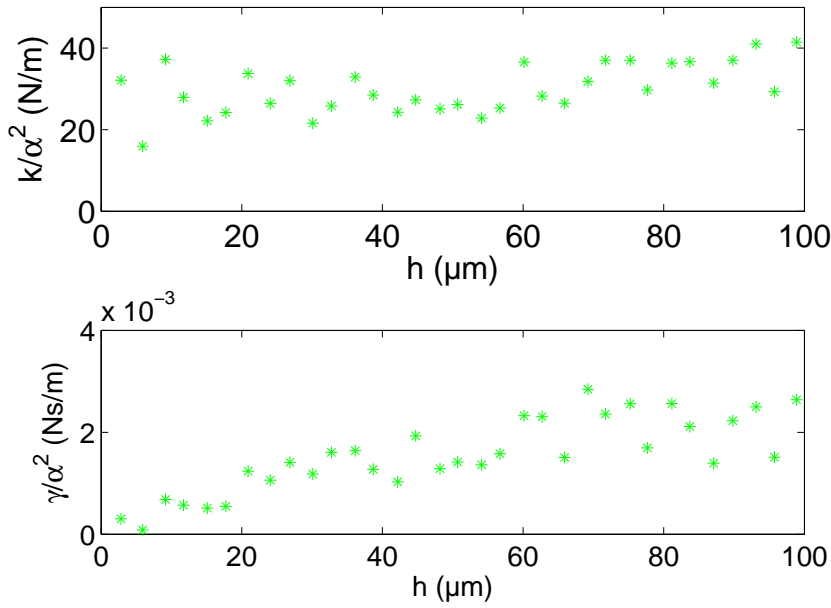


FIGURE 1.21 – Valeurs de la raideur et de la dissipation de la fibre pour le levier A1s6 en fonction de la profondeur d'enfoncement de la fibre dans de l'hexadécane. On observe que la raideur de la fibre reste à peu près constante alors que la dissipation augmente avec la profondeur d'enfoncement pour finalement saturer.

1.6.2 Modèle de dissipation : calibration du viscosimètre

Maintenant que nous sommes convaincus que l'ajustement du spectre est possible et cohérent, regardons plus en détail la dissipation en fonction de la profondeur d'enfoncement, figure 1.22 pour chaque liquide utilisé. Plus la viscosité est grande, plus la dissipation est importante et la variation de la dissipation avec la profondeur d'enfoncement est linéaire.

Le point important maintenant est d'avoir un modèle qui relie le coefficient de dissipation γ avec la profondeur d'enfoncement. D'après l'équation 1.6, on a :

$$\gamma = \gamma_0(h, d) + bd\sqrt{\eta\rho}\sqrt{\omega} h. \quad (1.24)$$

Puisque le modèle d'oscillateur harmonique simple convient pour les données de la fibre A1s6 que l'on traite en ce moment, cette expression se simplifie en :

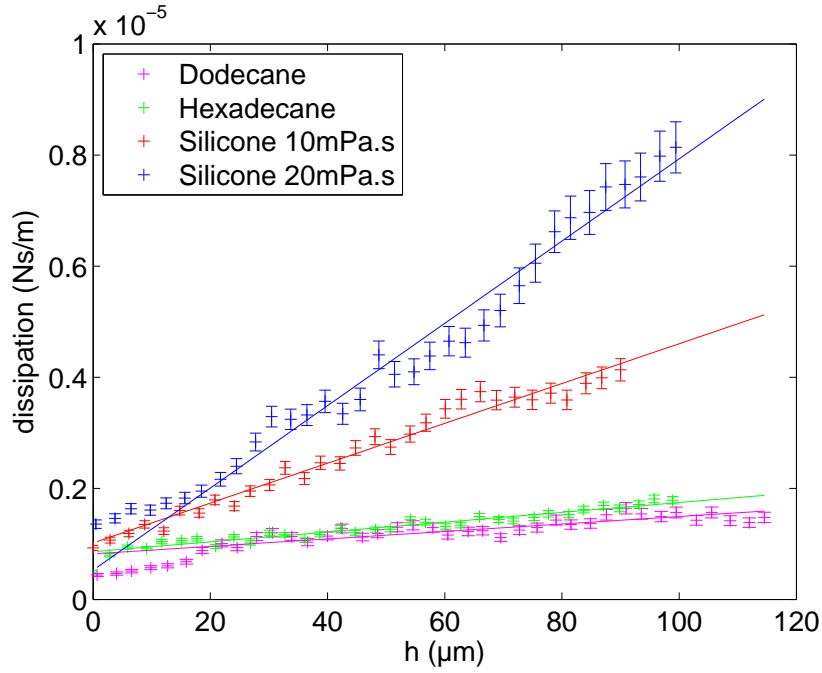


FIGURE 1.22 – Valeur de la dissipation du microlevier en fonction de la profondeur d'enfoncement pour le levier basse fréquence dans plusieurs liquides de viscosités différentes. La barre d'erreur est calculée à partir de la dispersion de la raideur et de la masse du levier obtenu par l'ajustement en fonction de la profondeur d'enfoncement. Les ajustements linéaires sont réalisés à partir de $20 \mu\text{m}$.

$$\gamma = \gamma_0(h, d). \quad (1.25)$$

Il n'y a pas a priori de forme analytique pour $\gamma_0(h, d)$ mais une solution approchée est donnée dans la référence [41] pour une fibre totalement immergée oscillant selon son axe :

$$\gamma_0(h, d) = \gamma_\odot + \frac{2\pi}{\ln(h/d) + \epsilon} \eta h \quad (1.26)$$

où γ_\odot est la somme de la dissipation du ménisque et de la dissipation effective du levier dans l'air. γ_\odot ne dépend donc pas de h . Le coefficient ϵ est une correction plus petite que 1 qui dépend de la forme de la fibre. Dans le modèle ellipsoïde utilisé par Xiong *al* [27], ϵ ne dépend pas de h dans notre gamme de h/d et est égal à 0.19. Dans l'approximation cylindrique, ϵ varie entre -0.55 et -0.58 et l'équation 1.26 n'est valide que pour un rapport $h/d > 4$. De fait, à part pour la correction en $\ln(h/d)$, γ_0 a un comportement linéaire dans la gamme de h utilisée comme on le voit expérimentalement pour les données où $h/d > 6$. Notre gamme de h est trop courte pour mesurer la correction logarithmique donc on va approximer l'équation 1.26 par l'équation :

$$\gamma_0(h, d) = \gamma_\odot + 2\pi c \eta h \quad (1.27)$$

où c est un paramètre qui dépend de la géométrie de la fibre. En faisant un ajustement linéaire des courbes représentées figure 1.22, on peut extraire les valeurs de la pente $2\pi c \eta$ pour chaque liquide et tracer ces pentes figure 1.23 en fonction de la viscosité tabulée. Les

points sont alignés sur une droite qui passe par $(0,0)$ avec une pente de $2\pi c = 3.67 \pm 0.07$ donc un coefficient $c = 0.58 \pm 0.01$.

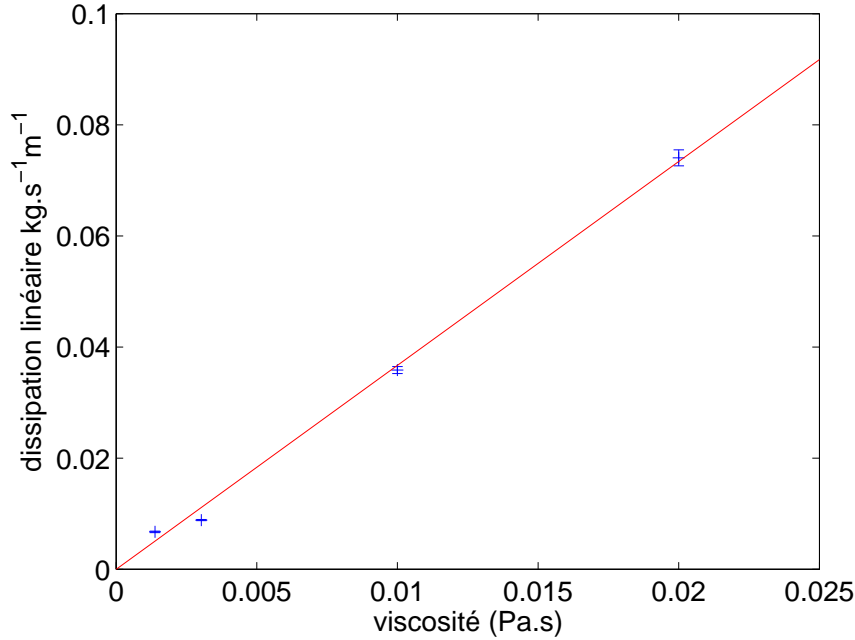


FIGURE 1.23 – Valeur de la dissipation linéaire en fonction de la viscosité tabulée. En première approximation, les points suivent bien une droite. On a donc une manière de calibrer le microrhéomètre.

La valeur trouvée de c est incompatible avec le modèle donné par l'équation 1.26 car dans la gamme $6 < h/d < 30$ et pour $-1 < \epsilon < 0$, on trouve que la fonction $h/(\ln(h/d) + \epsilon)$ est bien approximée par une droite $(c'h + c_0)$ où c' est toujours très proche de 0.2. Cette différence n'est pas surprenante, elle peut provenir du fait que le modèle de la référence [41] suppose que la fibre est entièrement immergée dans le fluide alors que notre fibre traverse l'interface air/liquide. De plus, une petite composante transverse dans le mouvement de la fibre peut contribuer à amplifier l'effet de la dissipation. De plus, on est à la limite de pouvoir négliger l'effet de la dissipation de la couche visqueuse, qui peut rajouter une petite contribution à la dissipation qui est linéaire avec h dont l'effet sera difficile à voir sur les courbes de dissipation. Enfin, on a une difficulté inhérente à séparer la contribution de la fibre et celle du levier qui peut introduire une erreur systématique dans les ajustements. C'est pourquoi, si on veut faire des mesures avec ce type d'appareil, il faut réaliser une calibration préalable avec des mélanges de viscosité connue.

1.7 Conclusion sur la méthode

Nous avons montré dans ce chapitre comment faire des mesures de viscosité entre 1 mPa.s jusque 20m Pa.s et sans doute plus au vu de l'allure des spectres. Grâce à la résolution de notre AFM, on peut obtenir des spectres exploitables même si la résonance du levier est suramortie. Cette mesure est réalisée à l'échelle du micromètre dans des liquides possiblement opaques. Bien que cette méthode marche sur le principe, elle est un peu difficile à mettre en place en raison de la sonde. En effet, l'ajout d'une fibre d'une centaine

de micromètres à un microlevier AFM de même taille change les propriétés mécaniques du microlevier : cela induit un couplage entre le mode de vibration de la fibre et celui du microlevier. Le modèle que nous avons proposé traduit bien ce couplage mais a le fort désavantage de rajouter des paramètres d'ajustement au spectre ce qui ne nous permet pas d'aller plus loin dans l'analyse des données de viscosité, de raideur de ménisque, de fluctuations locales comme on l'espérait au début de ce projet.

Il reste quelques pistes de réflexions, notamment pour l'étude de l'influence de l'angle entre la fibre et le microlevier, et la fibre et le liquide, pour pleinement comprendre la mécanique de cette sonde.

Pour que cette méthode soit plus fonctionnelle et pour pouvoir notamment faire des mesures avec des fluides non-newtonniens, il faudrait mieux séparer en fréquence la résonance de la fibre et celle du microlevier. Une des solutions serait d'utiliser des fibres beaucoup plus fines de l'ordre de quelques nm comme dans la référence suivante [45]. Ainsi, la résonance de la fibre serait déplacée vers les hautes fréquences. De plus, le rapport d/δ deviendrait vraiment négligeable, et on serait sans aucun doute dans l'approximation pour laquelle on peut négliger la dissipation visqueuse de la couche limite. Néanmoins, l'inconvénient de ces fibres est qu'elles sont, dans l'état actuel des techniques, nécessairement courtes. De plus un changement de rapport d'aspect risquerait d'engendrer des problèmes de rigidité. Enfin, à la limite de très petites fibres autour de quelques nanomètres, on n'aurait donc plus accès à la viscosité en bulk mais à celle de surface qui est un autre sujet d'actualité [46].

La microscopie différentielle dynamique (DDM) : des sondes multiples pour les comportements collectifs

Dans ce chapitre je présenterai un deuxième montage expérimentale de mesure des fluctuations thermiques : la microscopie différentielle dynamique. Cette fois-ci, il s'agit de mesurer la diffusion d'un ensemble de particules browniennes. Je m'appuie pour cela sur la méthode développée par Cerbino *et al.* [47]. Après une description de la technique, je montrerai sa validité pour des particules browniennes de différentes tailles dans l'eau puis je développerai une analyse qui permet de caractériser un mouvement de particules browniennes avec dérive.

2.1 Principe de la mesure de la DDM

2.1.1 Une brève histoire de la DDM

La microscopie dynamique différentielle (DDM en anglais) est une méthode d'analyse d'image de microscopie en champ clair qui permet de calculer la fonction de corrélation dynamique de la lumière diffusée par des particules dans un liquide. Inspirée de travaux plus anciens de spectroscopie par transformée de Fourier optique tels qu'on peut les avoir en diffusion dynamique de la lumière (DLS) [48], ou plus récemment avec des méthodes microscopiques [49], cette méthode a été réadaptée par Cerbino *et al.* en 2009 [47]. Ils s'en servent alors comme méthode de détermination de la taille de particules allant de 70 nm à 420 nm par caractérisation de leur mouvement Brownien avec une précision de l'ordre de 5 à 20%. Cette méthode nécessitant un matériel peu coûteux et généralement déjà présent dans le laboratoire (un microscope champ clair, une caméra et un ordinateur), elle a été rapidement utilisée dans plusieurs autres équipes.

En 2012, K. He *et al.* [50] fait une comparaison systématique de la mesure du coefficient de diffusion de particules de polystyrène par DDM en microscopie en champ clair, de particules fluorescentes par DDM en microscopie par fluorescence et par DLS. Pour des tailles de 100 nm à 400 nm, il n'y a pas de différence notable dans la précision de la mesure entre les particules fluorescentes ou non, ce qui donne un grand avantage à la DDM en champ clair puisqu'elle ne nécessite pas d'éclairage particulier ni des particules fluorescentes. De

plus, l'analyse par DDM permet de faire des mesures pour des fraction volumiques plus importante que la DLS ($10^{-3}/10^{-4}$). C'est un avantage pour étudier les solutions concentrées et notamment regarder les interactions interparticulaires. En 2011, F. Ferri avec R. Cerbino [51] se sert de la DDM pour mesurer le taux d'agrégation de particules dans un mélange colloïdal. Enfin, en 2014, l'équipe de F. Caupin à l'ILM à Lyon (Conférence "Liquids" 2014) fait des mesures de viscosité de l'eau surfondue en utilisant des particules de polystyrène.

Rapidement, des équipes ont proposées l'application de la DDM à des particules non browniennes. En 2012, quasiment parallèlement à nos travaux, M. Reufer et *al.* [52] proposent une version modifiée de la version originale de la DDM où cette fois-ci, les particules browniennes sont anisotropes : leur coefficient de diffusion diffère par rapport à la direction du champ magnétique appliqué. Ils utilisent donc pour leur analyse une méthode identique à la notre de discrétisation des directions de propagation. La DDM fonctionne aussi sur les particules vivantes. En 2011, LG. Wilson et *al.* se servent de cette méthode pour caractériser la densité de probabilité de vitesse d'une population de bactéries (*E. Coli*). Ici aussi, la méthode est adaptée pour rendre compte du déplacement particulier des bactéries, qui ont un mouvement balistique à temps court et diffusif à temps long après un court moment de rotation sur place.

En raison de sa très facile mise en place et des informations que cette méthode peut nous donner en complément des mesures de microrhéologie du chapitre précédent, nous avons voulu développer cette méthode au laboratoire dans le but particulier de faire des mesures dans des milieux contrôlés en température, si possibles binaires. Par rapport aux données de DLS classique, elle donne accès aux informations à petits angles, ce qui nécessite normalement un appareillage sophistiqué de grande qualité [53]. Je commencerai par présenter plus précisément le principe théorique de la méthode et les hypothèses associées et je décrirai le montage expérimental que nous avons utilisé. Puis je montrerai brièvement que la méthode fonctionne sur plusieurs types de particules Browniennes (de 80 nm à 1 micron de diamètre) et discuterai de la pertinence de la procédure. Enfin, je montrerai comment on peut analyser des données sur des particules browniennes présentant également un mouvement de dérive et quel type d'informations on peut en déduire.

2.1.2 DDM : Théorie

L'idée de cette méthode est, comme je l'ai énoncé plus haut, d'extraire une fonction de corrélation d'intensité lumineuse provenant d'images de microscopie en champ clair. La première étape consiste à soustraire les images entre elles pour supprimer toutes les informations invariantes par rapport au temps comme les poussières sur la caméra et les particules collées aux surfaces. On calcule ensuite $F(\vec{q}, t, \Delta t)$, la transformée de Fourier par rapport à l'espace en deux dimensions de cette différence d'intensité :

$$F(\vec{q}, t, \Delta t) = \int d\vec{r} (I(\vec{r}, t + \Delta t) - I(\vec{r}, t)) e^{-i\vec{q}\vec{r}} \quad (2.1)$$

où $I(\vec{r}, t)$ est l'intensité lumineuse à la position \vec{r} à l'instant t d'une image de microscopie, \vec{q} est le vecteur d'onde associé¹. On suppose maintenant que l'intensité lumineuse est liée par une convolution à la densité locale du milieu $c(\vec{r}, t)$. Il existe $K(\vec{r})$ et $I_0(\vec{r})$ tel que :

$$I(\vec{r}, t) = K(\vec{r}) \otimes c(\vec{r}, t) + I_0(\vec{r}). \quad (2.2)$$

1. Notons que nous utiliserons toujours \vec{q} plutôt que $\vec{u} = \vec{q}/2\pi$

La fonction $K(\vec{r})$ représente la fonction de transfert du microscope éclairé en lumière blanche jusqu'à la caméra. $I_0(\vec{r})$ représente l'intensité lumineuse de toutes les sources statiques non liées à la concentration : poussières sur les lentilles, sur la caméra etc. Un modèle pour établir son expression a été développé dans la référence [54] pour les éclairages quasi monochromatiques, mais nous en reparlerons dans la partie 2.2.3. Considérons pour l'instant que c'est une fonction arbitraire de \vec{r} . En réinsérant 2.2 dans 2.1 et prenant le module au carré, on obtient :

$$|F(\vec{q}, t, \Delta t)|^2 = |\tilde{K}(\vec{q})(\tilde{c}(\vec{q}, t + \Delta t) - \tilde{c}(\vec{q}, t))|^2 \quad (2.3)$$

où $\tilde{c}(\vec{q}, t)$ est la transformée de Fourier spatiale de la densité au vecteur \vec{q} et au temps t et $\tilde{K}(\vec{q})$ celle de $K(\vec{q})$. On fait l'hypothèse que le milieu est ergodique et à l'équilibre thermodynamique. Dans ce cas, on peut faire la moyenne temporelle de l'équation 2.3 et en factorisant par $\langle |\tilde{c}(\vec{q}, t)|^2 \rangle_t$ on obtient :

$$\langle |F(\vec{q}, t, \Delta t)|^2 \rangle_t = 2\tilde{K}^2 \langle |\tilde{c}(\vec{q}, t)|^2 \rangle_t \left(1 - \frac{\langle \text{Re}(\tilde{c}(\vec{q}, t + \Delta t)\tilde{c}(\vec{q}, t)^*) \rangle_t}{\langle |\tilde{c}(\vec{q}, t)|^2 \rangle_t} \right) \quad (2.4)$$

où $\langle . \rangle_t$ est la moyenne temporelle $\text{Re}(\cdot)$ la partie réelle et \cdot^* le complexe conjugué de leur arguments. C'est cette fonction qui est mesurée par Cerbino et *al.* [47] et qu'on appellera désormais DICF (pour Dynamic Intensity Correlation Function). Notons qu'il n'y a plus de dépendance temporelle. On rajoute arbitrairement un terme $B(\vec{q})$ qui correspond au bruit de la caméra. La DICF se réécrit donc :

$$\langle |F(\vec{q}, t, \Delta t)|^2 \rangle_t = \text{DICF}(\vec{q}, \Delta t) = A(\vec{q})(1 - g(\vec{q}, \Delta t)) + B(\vec{q}). \quad (2.5)$$

Notons que $A(\vec{q})$ est proportionnel au module au carré de la transformée de Fourier de la densité locale moyennée sur le temps $\langle |\tilde{c}(\vec{q}, t)|^2 \rangle_t$. Ce terme contient donc une information sur le facteur de forme de la particule. Mais il ne nous donne pas d'information sur la dynamique du système. On va pour l'instant le laisser de côté et on reviendra plus tard dessus.

L'information dynamique est contenue dans la fonction $g(\vec{q}, \Delta t)$. Cette fonction de corrélation est en réalité la fonction de diffusion intermédiaire, celle qui est mesurée en diffusion dynamique de la lumière (DLS) [48]. Les calculs qui vont suivre sont des calculs classiques en DLS mais je vais tout de même les décrire sommairement pour bien comprendre les hypothèses sous-jacentes.

Le tout est maintenant de décrire la fonction de densité $c(\vec{r}, t)$. On peut l'écrire de la façon suivante :

$$c(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^N \Pi_j(\vec{r} - \vec{r}_j(t)) \quad (2.6)$$

où $\vec{r}_j(t)$ est la position de l'élément diffusant j au temps t , Π_j est la forme géométrique du diffuseur et N le nombre total de particules diffusantes. La transformée de Fourier de la concentration est donc :

$$\tilde{c}(\vec{q}, t) = \int d\vec{r} \sum_{j=1}^N \Pi_j(\vec{r} - \vec{r}_j(t)) e^{-i\vec{q}\vec{r}} \quad (2.7)$$

et par changement de variable $\vec{r} \leftarrow \vec{r} - \vec{r}_j$, on obtient :

$$\tilde{c}(\vec{q}, t) = \sum_{j=1}^N \left[\int d\vec{r} \Pi_j(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} \right] e^{i\vec{q}\vec{r}_j} \quad (2.8)$$

La transformée de Fourier de la forme de la particule est l'amplitude du champ diffusé à \vec{q} . Notons alors $\tilde{\Pi}_j(\vec{q}) = \int d\vec{r} \Pi_j(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}}$. La corrélation s'écrit :

$$g(\vec{q}, \Delta t) = \frac{1}{\langle |\tilde{c}(\vec{q}, t)|^2 \rangle_t} \text{Re}(\langle \sum_{j=1}^N \tilde{\Pi}_j(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}_j(t)} \sum_{k=1}^N \tilde{\Pi}_k^*(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\vec{r}_k(t+\Delta t)} \rangle_t) \quad (2.9)$$

Supposons maintenant que le milieu est assez dilué. On peut alors négliger les corrélations croisées, c'est-à-dire les termes croisés pour lesquelles $j \neq k$, et la fonction de diffusion intermédiaire $g(\vec{q}, \Delta t)$ s'écrit :

$$g(\vec{q}, \Delta t) = \frac{1}{\sum_{j=1}^N |\tilde{\Pi}_j(\vec{q})|^2} \sum_{j=1}^N |\tilde{\Pi}_j(\vec{q})|^2 \text{Re}(\langle e^{-i\vec{q}\Delta\vec{r}_j(t, \Delta t)} \rangle_t) \quad (2.10)$$

où $\Delta\vec{r}_j(t, \Delta t) = \vec{r}_j(t + \Delta t) - \vec{r}_j(t)$. Sachant enfin que, pour toutes les expériences, nous utiliserons des particules sphériques monodisperses, on peut supposer que tous les $|\tilde{\Pi}_j(\vec{q})|$ sont identiques quelque soit la particule j diffusante. Dans ce cas l'expression se simplifie en :

$$g(\vec{q}, \Delta t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \text{Re}(\langle e^{-i\vec{q}\Delta\vec{r}_j(t, \Delta t)} \rangle_t). \quad (2.11)$$

En réinjectant 2.11 dans 2.5, on obtient pour la fonction de corrélation dynamique :

$$\text{DICF}(\vec{q}, \Delta t) = A(\vec{q}) \left(1 - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \text{Re}(\langle e^{-i\vec{q}\Delta\vec{r}_j(t, \Delta t)} \rangle_t) \right) + B(\vec{q}). \quad (2.12)$$

Cette fonction a été obtenue avec les hypothèses suivantes :

- relation de convolution entre l'intensité diffusée et la densité locale des éléments diffusants
- l'information extraite est en 2D²
- équilibre thermodynamique
- ergodicité
- milieu dilué (néglige les interactions entre particules)
- éléments diffusants identiques
- gravité négligée sur les temps d'acquisition

Pour aller plus loin dans le calcul de la corrélation g , il faut maintenant faire des hypothèses sur la dynamique des particules étudiées, ce que nous ferons dans chacun des cas des parties suivantes 2.2 et 2.3.

2.1.3 DDM : Montage expérimental

Le microscope *Leica* en champ clair est éclairé en lumière blanche avec des objectifs de microscope x20 $N.A.=0.4$ et x50 $N.A.=0.55$ à grande distance de travail. La caméra qui filme l'image du microscope est une *sCMos Andor Neo*. On utilise plusieurs types de particules résumés dans le tableau suivant :

2. La condition pour être dans ce cas est décrite dans [54]. Cela revient essentiellement à négliger l'épaisseur du plan focal. Si ça n'est pas possible expérimentalement, le calcul en 3D donne le même résultat pour la DICF. Cette hypothèse permet simplement de simplifier les calculs.

particule	diamètre	fraction massique	densité	fournisseur
polystyrène	1 μm	1%	1	Biovalley
silice	450 nm	1%	3	Biovalley
or	80 nm	0.1%	18	Nanoc

Les dilutions sont effectués avec de l'eau milipore. Puis les mélanges sont introduits dans des cellules de 100 μm d'épaisseur constituées d'une lame et d'une lamelle avec deux ouvertures sur les côté pour la remplir. Ces deux trous sont bouchés à l'*Araldite* après remplissage. Le système de chauffage qui sera ponctuellement utilisé dans cette partie est un système commercial *Instec* adapté pour la microscopie associé à un contrôleur de température *Instec mK1000*. L'appareil sera décrit plus précisément dans la partie sur les mélanges binaires 3.2.

Comme annoncé, cette méthode ne nécessite que très peu de materiel experimental, c'est ce qui en fait sa force.

2.2 Mesure du mouvement brownien

Ici, je vais montrer comment j'utilise la DDM telle qu'elle est le plus couramment utilisée pour caractériser le mouvement brownien des particules décrites plus haut. Cela permettra de valider la méthode et de discuter la façon d'analyser les données.

2.2.1 Mesure de la fonction de corrélation dynamique (DICF)

Dans le cas d'un mouvement brownien, la fonction $g(\vec{q}, \Delta t)$ est connue. En effet, en faisant le développement de la fonction exponentielle :

$$g(\vec{q}, \Delta t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \text{Re} \left(\langle e^{-i\vec{q}\Delta\vec{r}_j(t, \Delta t)} \rangle_t \right) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \text{Re} \left(\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-i\vec{q}\Delta\vec{r}_j(t, \Delta t))^k}{k!} \right) \quad (2.13)$$

Or dans le mouvement Brownien, $\Delta\vec{r}_j(t, \Delta t)$ est une gaussienne centrée en zéro donc il ne reste que les termes paires du développement.

$$g(\vec{q}, \Delta t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k (\vec{q}^2 \langle \Delta\vec{r}_j(t, \Delta t)^2 \rangle_t)^k}{2 * 2k!} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{-\frac{\vec{q}^2}{4} \langle \Delta\vec{r}_j(t, \Delta t)^2 \rangle_t}. \quad (2.14)$$

Le 2 vient du produit scalaire en 2 dimensions. Or, le déplacement quadratique moyen en 2 dimensions est donné par :

$$\langle \Delta\vec{r}_j(t, \Delta t)^2 \rangle_t = 4D\Delta t \quad (2.15)$$

où D est le coefficient de diffusion de la particule. Dans le cas d'une particule sphérique, la relation de Stokes-Einstein nous relie D aux paramètres physiques suivants :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (2.16)$$

où η est la viscosité du milieu et a le rayon de la particule. En reprenant l'équation 2.5, on peut la réécrire dans le cas du mouvement brownien :

$$\text{DICF}_B(q, \Delta t) = A(q)(1 - e^{-\Delta t/\tau}) + B(q) \quad (2.17)$$

où $\tau = 1/q^2 D$. τ est appelé le temps caractéristique de décorrélation. En mesurant $\text{DICF}_B(q, \Delta t)$ sur les films, on peut remonter à D et mesurer le rayon des particules, ou la viscosité du milieu selon ce qu'on veut.

Maintenant il s'agit de calculer à partir des films des particules la fonction de corrélation dynamique DICF. Pour ce faire, j'ai écrit un programme *Matlab* qui permet de réaliser la procédure décrite figure 2.1. On choisit un Δt et on soustrait deux images séparées par Δt . Ensuite, on prend la transformée de Fourier 2D de la différence des images.

Puisque les particules ne sont soumises à aucune autre force que l'agitation thermique, elles ont un mouvement isotrope. On peut donc faire l'hypothèse que $\text{DICF}(\vec{q}, \Delta t) = \text{DICF}(q, \Delta t)$ et moyenner la transformée de Fourier sur des cercles concentriques de rayon q . On répète cette procédure pour M couples d'images et on moyenne le résultat M fois. Enfin, on répète l'ensemble de la procédure pour un autre Δt .

M est défini par l'opérateur, il doit être plus petit que le nombre d'images totales N_{film} dans le film. En fait, ces deux nombres définissent le $\Delta t_{\text{max}} = N_{\text{film}}/M$ qui est le plus grand Δt mesurable. Ce choix de travailler à M constant alors qu'on pourrait avoir plus de moyennes pour les petits Δt est une précaution que je choisis afin de ne pas avoir des effets statistiques sur la DICF qui pourraient être mal interprétés. M est de l'ordre de 200 à 400.

Le programme met environ 2h pour analyser un jeu de 500 images de 512x512 pixels. Il est possible de considérablement réduire ce temps en ne calculant pas tous les Δt et les q disponibles. En effet, dans la suite de l'analyse, on verra qu'une progression logarithmique de Δt et de q est largement suffisante.

Maintenant qu'on sait calculer la DICF, faisons-le sur une vidéo de particules d'or de 80 nm de diamètre. Les DICF sont tracées figure 2.2 pour plusieurs vecteurs d'onde en fonction de Δt .

On peut ajuster par la méthode des moindres carrés chacune de ces courbes par l'équation 2.17, en prenant comme paramètre libre pour chaque vecteur d'onde q , $A(q)$, $B(q)$ et $\tau(q)$. On notera que les points sont répartis de façon logarithmique ce qui améliore notablement la qualité de l'ajustement car l'essentiel de l'information sur τ est à petit Δt . Cette méthode nous donne un temps caractéristique de décorrélation τ . Voyons si son comportement est brownien et quelles informations on peut en déduire.

2.2.2 Caractérisation du mouvement Brownien

Traçons figure 2.3 pour chaque vecteur d'onde la valeur obtenue de τ par ajustement de la DICF dans la zone où l'ajustement est acceptable³. On a testé la méthode également sur des particules de silice et de polystyrène de différents diamètres. Si le mouvement est bien brownien, on devrait trouver que $\tau = 1/Dq^2$, ie en coordonnées logarithmiques, une droite de pente -2. C'est bien ce qu'on observe sur la figure 2.3.

On peut également calculer le coefficient D . La méthode qui donne les meilleurs résultats et de tout simplement faire la moyenne suivante :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} = 10^{-\langle \log(\tau(q)) + 2\log(q) \rangle_q} \quad (2.18)$$

où $\langle . \rangle_q$ représente la moyenne sur les vecteurs d'ondes. Cela revient à faire un ajustement affine avec une pente imposée à -2. Cette méthode donne de bien meilleurs résultats que si on n'impose pas la pente car une légère sous ou sur évaluation de la pente donnera une

3. Une étude plus détaillée sera effectuée dans le paragraphe 2.2.3

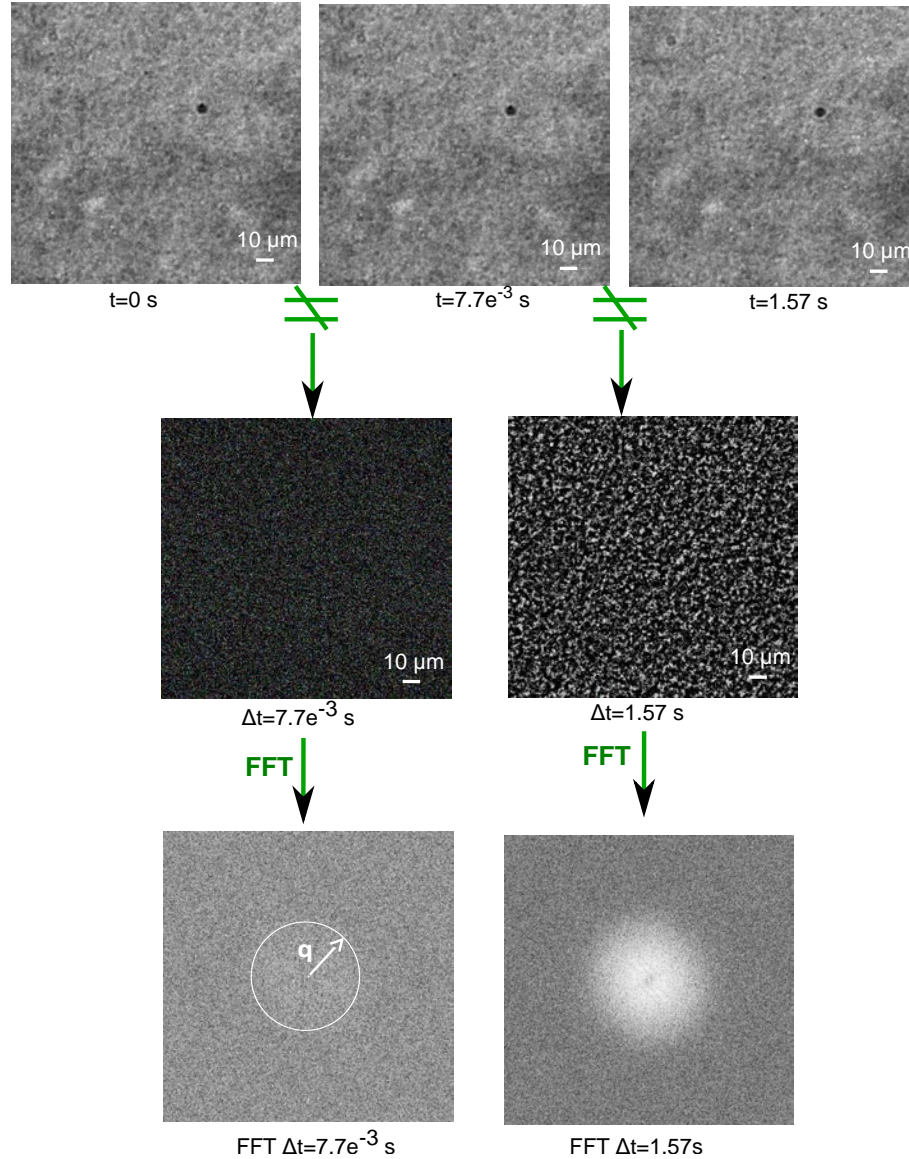


FIGURE 2.1 – Procédure de la DDM : on soustrait les images du film qui semblent quasi identiques les unes par rapport aux autres pour plusieurs différences de temps Δt . On remarque déjà un changement de granulosité dans les différences d’images pour les deux Δt représentés. Puis on applique la transformée de Fourier en deux dimensions sur chacune de ces images. On observe une tache centrale qui contient l’information sur la corrélation. Elle est ici circulaire ce qui correspond à un mouvement isotrope. On donc supposer que la fonction de corrélation ne dépend pas de la direction du vecteur d’onde et faire des moyennes selon des cercles concentriques centrés dont l’un est représenté en blanc. Les images sont prises sous microscope x20 mais les différences et les transformées de Fourier ont été contrastées pour être lisibles. Le niveau de gris n’a donc pas de signification particulière d’une image à l’autre.

ordonnée à l’origine très fausse car la gamme de q accessible en échelle logarithmique n’est pas suffisante pour bien estimer la valeur de la pente.

Cette méthode donne les résultats suivants pour les diamètres mesurés :

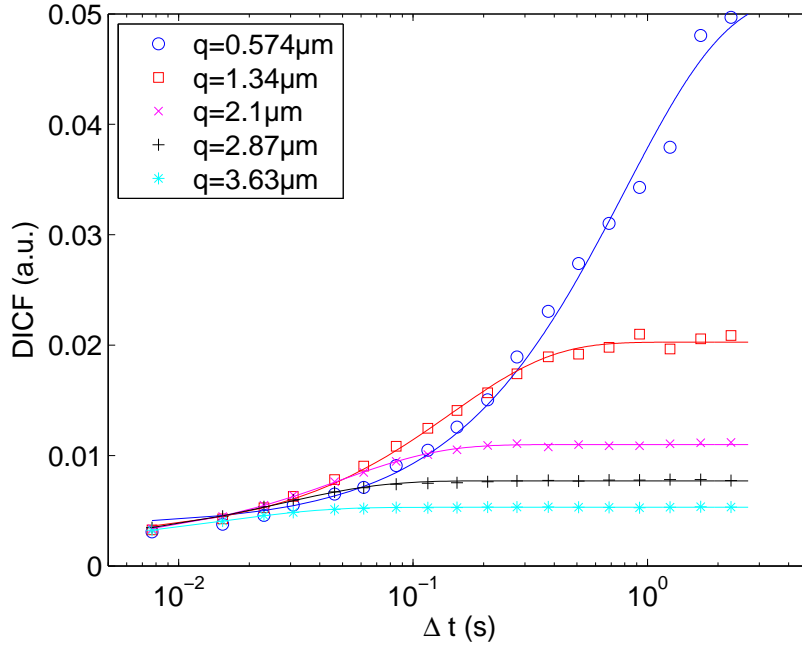


FIGURE 2.2 – Fonction de corrélation dynamique pour plusieurs vecteurs d'onde q en fonction du temps entre deux images pour des particules d'or de 80 nm dans l'eau. Les ajustements par l'équation 2.17 sont superposés dans la même couleur pour chaque vecteur d'onde en traits continus.

particule	diamètre constructeur	diametre mesuré
polystyrène	1 μm	$0.83 \mu\text{m} \pm 0.1 \mu\text{m}$
silice	450 nm	$507 \text{ nm} \pm 46 \text{ nm}$
or	80 nm	$97 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$

L'incertitude prise en compte est celle de la dispersion des points ajoutée à l'incertitude sur la température (température ambiante, pas de rétrocontrôle), ce qui donne donc une grande incertitude sur la viscosité de l'eau. Les calculs ont été faits pour une température de 27 °C.

2.2.3 Discussion sur la méthode

En utilisant la procédure d'analyse telle qu'elle est décrite dans [47], on obtient des résultats satisfaisants. Néanmoins, si on veut aller plus loin dans l'analyse, notamment si on utilise des milieux plus visqueux où le temps de décorrélation est plus long, il faut commencer à bien choisir les paramètres tel que les vitesses d'acquisition et assez rapidement, on se retrouve limité par la mémoire de la caméra ou les mouvements de dérive. Ne pourrait-on pas faire une estimation a priori des coefficients $A(q)$ et $B(q)$ analytiquement ou expérimentalement ? L'idée est que pour avoir une bonne mesure de τ à partir des courbes de DICF, il faut pouvoir observer convenablement le plateau du bas égal à $B(q)$ et celui du haut, égal à $A(q) + B(q)$.

Commençons par faire l'expérience simple pour laquelle on prend successivement deux films du même milieu composé de billes de silices à deux vitesses d'acquisition différente 4 Hz et 130 Hz sous le même éclairage avec le même temps d'exposition. Appliquons

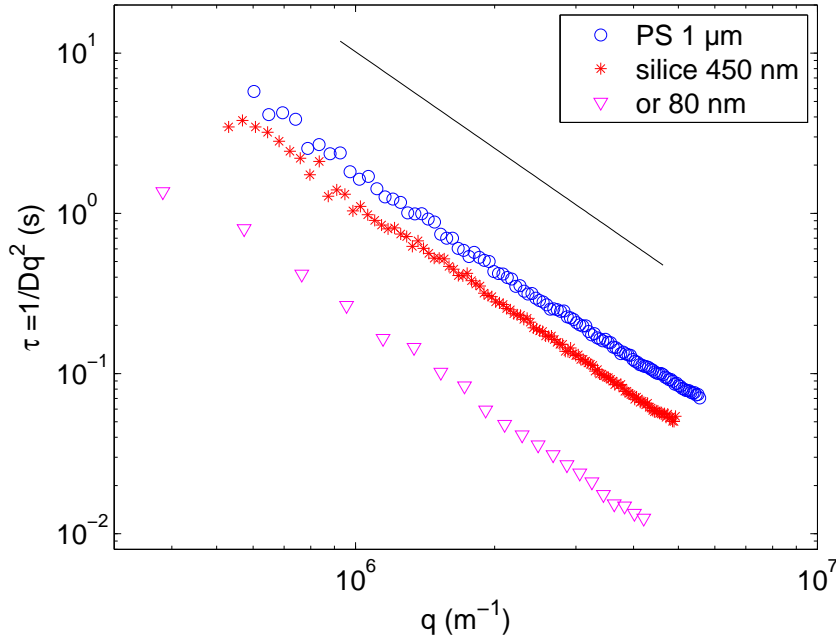


FIGURE 2.3 – Temps caractéristique $\tau = \frac{1}{Dq^2}$ déterminé par l'ajustement de la DICF en fonction du vecteur d'onde q pour plusieurs particules dans l'eau. On remarque qu'en échelle logarithmique, la pente de ces droite est de -2 (indiquée par le trait noir). La légère remontée de la pente à grand vecteur d'onde sera expliqué dans le paragraphe 2.2.3

la procédure de DDM pour calculer la DICF pour ces deux films avec le même nombre de moyennes. Elles sont tracées figure 2.4 pour plusieurs vecteurs d'onde bien choisis. Les deux premiers $q = 0.3 \mu\text{m}^{-1}$ et $q = 1.1 \mu\text{m}^{-1}$ correspondent respectivement au premier et au dernier vecteur d'onde pour lesquels on peut faire une analyse correcte de la DICF prise à 4 Hz car on devine encore les deux plateaux. Les deux derniers vecteurs d'ondes choisis $q = 1.7 \mu\text{m}^{-1}$ et $q = 5 \mu\text{m}^{-1}$ correspondent respectivement au premier et au dernier vecteur d'onde sur lesquels on peut faire un ajustement correct de la DICF à 130 Hz. C'est là qu'on voit l'importance de bien choisir les temps d'acquisition lorsqu'on a une plage limitée d'images à enregistrer (autour de 700 en 512x512 pixels). Les courbes de DICF ont l'air de se superposer plutôt bien et de donner le même temps de décorrélation, sauf pour les grands vecteurs d'ondes. Puisque ce qui nous intéresse, c'est essentiellement τ , on va se contenter de ce résultat. Il est quand même très étrange et navrant qu'on ne puisse pas superposer les courbes de $A(q)$ et de $B(q)$ facilement expérimentalement. Il est possible que cet écart vienne d'un post traitement de la caméra mais nous n'avons pas réussi à déterminer lequel. De ce fait, on continuera à faire l'ajustement des courbes de DICF en laissant $A(q)$ et $B(q)$ comme paramètres libres.

Vérifions quand même que les résultats sur la mesure du temps de décorrélation sont robustes. Nous avons tracé pour les deux vitesses d'acquisition figure 2.5 le temps de décorrélation obtenu par ajustement de la DICF en fonction du vecteur d'onde sur toute la plage pour laquelle on a des données pour bien voir où τ est mal estimé. Les numéros de 1 à 4 correspondent aux vecteurs d'ondes dont la DICF est tracée figure 2.4. On fait un ajustement de τ dans la zone de 1 à 2 pour le film à 4 Hz et de 3 à 4 pour celui à 130 Hz. En dehors de ces limites respectives, $\tau(q)$ n'a pas du tout le bon comportement. Les deux

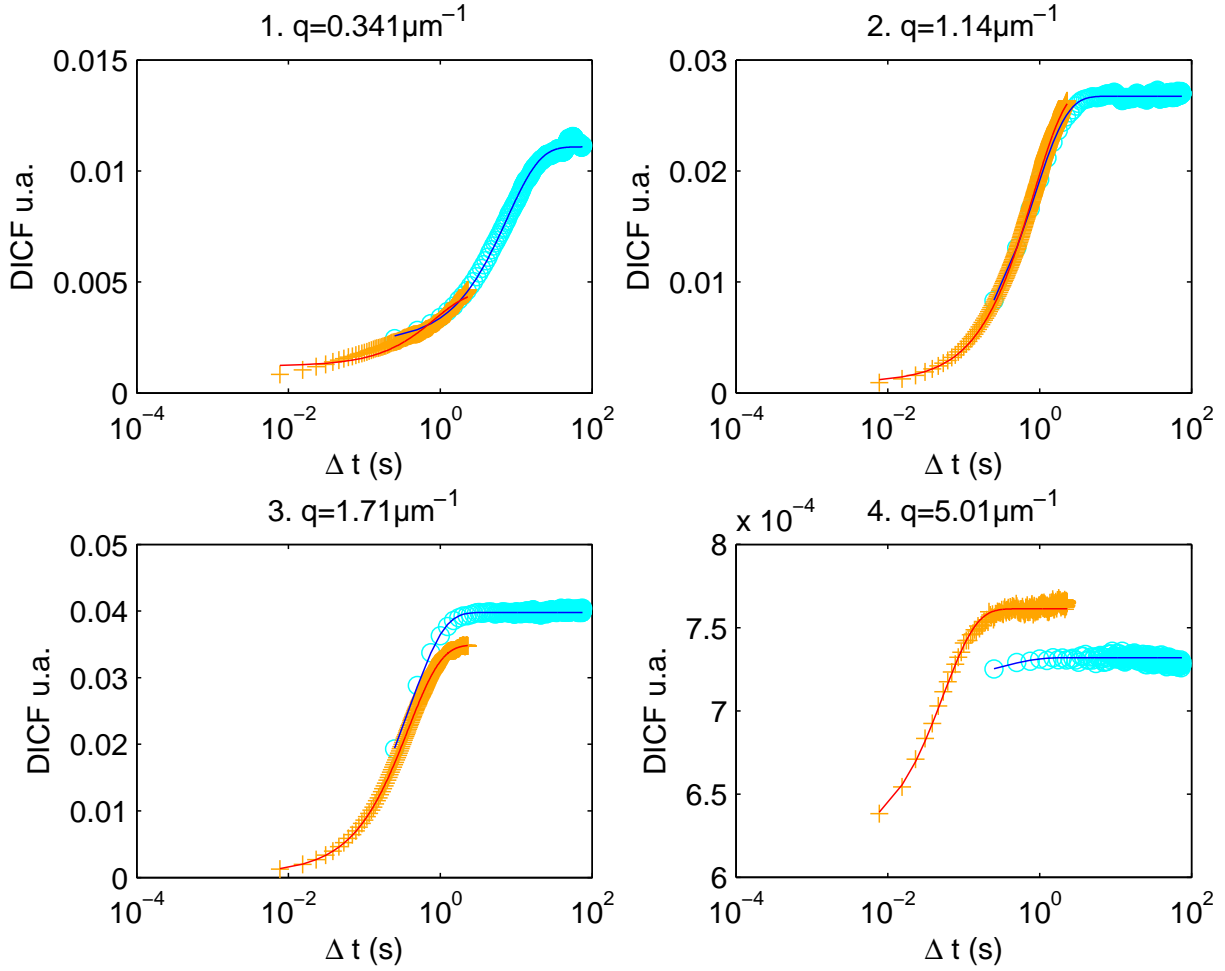


FIGURE 2.4 – Comparaison de la fonction de corrélation DICF calculée à partir deux films réalisés successivement à respectivement 4 et 130 images par secondes, avec le même temps d'exposition et le même éclairage pour plusieurs vecteurs d'onde. Sur la première figure, on voit qu'il est possible de faire une bonne estimation de τ pour la corrélation à 4 Hz mais pas pour celle à 130 Hz puisque le plateau supérieur (égal à $A(q) + B(q)$) n'est pas atteint. Pour la troisième figure, c'est le contraire : l'estimation de τ à 4 fps sera mauvaise puisque on n'a plus le plateau du bas $B(q)$. Même si les courbes se superposent à peu près, ce n'est pas suffisant pour récupérer à partir d'une expérience les coefficients A et B et s'en servir pour analyser l'autre.

ajustements se superposent, ce qui nous donne une grande confiance en l'estimation de τ malgré les mystères de la non reproductibilité des courbes de DICF d'une expérience sur l'autre.

En revanche, cela ne nous interdit pas d'essayer de comprendre d'où vient ce coefficient $A(q)$ ne serait-ce que pour tenter d'élargir la zone dans laquelle il est de l'ordre de grandeur ou plus grand que $B(q)$. Commençons par tracer pour ces deux films ces coefficients estimés par ajustement en fonction de q , figure 2.6. Rappelons que les estimations ne sont vraiment correctes que dans les zones délimitées entre 1 et 2 pour la courbe bleue et entre 3 et 4 pour la courbe rouge. Dans une grande plage de vecteur d'onde qui correspond à une décade, le coefficient $A(q)$ est largement supérieur à $B(q)$ ce qui nous permet d'avoir potentiellement

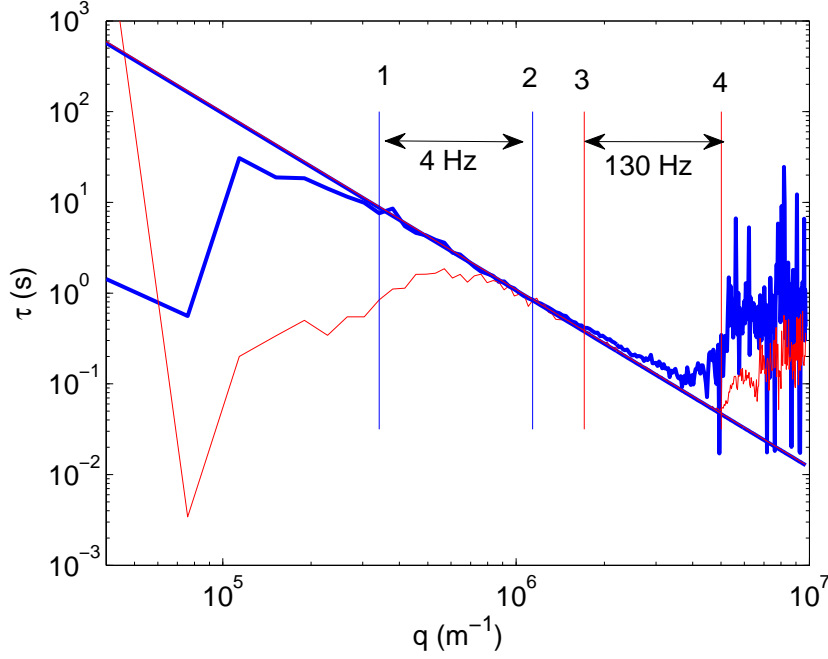


FIGURE 2.5 – Comparaison du temps caractéristique $\tau = \frac{1}{Dq^2}$ estimé à partir de deux films réalisés successivement à respectivement 4 (en bleu épais) et 130 images par seconde (en rouge), avec le même temps d'exposition et le même éclairage. Les traits horizontaux correspondent aux vecteurs d'ondes pour lesquelles la DICF est représentée 2.4. On peut noter qu'effectivement, τ est mal estimé excepté dans la région où on observait dans la DICF un clair changement de régime (de 1 à 2 pour le film à 4 Hz et de 3 à 4 pour celui à 130 Hz). Les ajustements linéaires de τ en fonction de q sont réalisés dans ces zones, ils se superposent et on obtient comme diamètre de particule $d_{4\text{Hz}} = 453 \text{ nm} \pm 50 \text{ nm}$ et $d_{130\text{Hz}} = 499 \text{ nm} \pm 50 \text{ nm}$ pour une valeur commerciale de $d_{\text{commerciale}} = 450 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$

une bonne estimation de τ sur cette gamme tant qu'on a fait une acquisition pendant suffisamment longtemps à suffisamment grande vitesse.

Maintenant, on peut s'interroger sur les paramètres physiques qui déterminent cette courbe en cloche de $A(q)$ et la valeur du maximum. La question fondamentale sous-jacente est comment augmente-t-on le signal quand on en a pas ou peu sur un système donné ? Avec le calcul de la transformée de Fourier de la concentration équation 2.8, on peut calculer explicitement $A(\vec{q})$ pour un milieu dilué composé d'éléments diffusants identiques :

$$A(\vec{q}) = 2\tilde{K}(\vec{q})^2 N |\tilde{\Pi}(\vec{q})|^2. \quad (2.19)$$

$A(\vec{q})$ est donc proportionnel dans la limite des milieux dilués au nombre de particules diffusantes. Pour avoir du signal, i.e. $A(\vec{q}) \gtrsim B(\vec{q})$, il faut donc que le milieu soit suffisamment concentré. De plus $|\tilde{\Pi}(\vec{q})|^2/S^2$ est par définition le facteur de forme de la particule diffusante où S est la surface projetée de l'élément diffusant. Pour une particule sphérique de rayon a , sa projection en deux dimensions est un disque de rayon a et de surface πa^2 si on néglige l'épaisseur du plan de focalisation. Le facteur de forme FF peut se calculer analytiquement. Il suffit de calculer la quantité suivante :

$$FF = \frac{|\tilde{\Pi}(\vec{q})|^2}{\pi^2 a^4} = \frac{|\int_0^a dr \int_0^{2\pi} r d\theta e^{-iqr \cos(\theta)}|^2}{\pi^2 a^4} \quad (2.20)$$

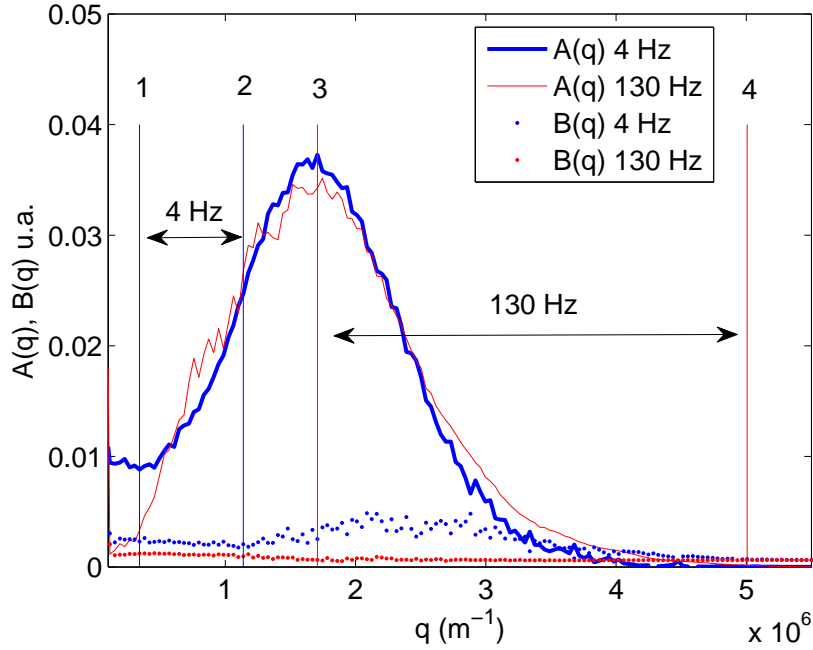


FIGURE 2.6 – Comparaison des coefficients $A(q)$ et $B(q)$ estimés à partir de deux films réalisés successivement à respectivement 4 et 130 images par secondes, avec le même temps d'exposition et le même éclairage. Les traits horizontaux numérotés de 1 à 4 correspondent aux vecteurs d'ondes dont la DICF est représentée sur la figure 2.4

Cela nous donne :

$$FF = \frac{4\text{BesselJ}(1, aq)^2}{a^2 q^2} \quad (2.21)$$

où $\text{BesselJ}(1, .)$ est la fonction de Bessel J d'ordre 1. $A(q)$ s'écrit alors :

$$A(q) = 2\tilde{K}(\vec{q})^2 N \pi^2 a^4 \frac{4\text{BesselJ}(1, aq)^2}{a^2 q^2} \quad (2.22)$$

Traçons figure 2.7 à gauche le facteur de forme FF pour les différents rayons de billes utilisées. On remarque que sur la plage de fréquence spatiale entre 0 et $5 \mu\text{m}^{-1}$, on a une décroissance du facteur de forme pour les grandes particules et du coup, on n'aura pas accès aux grands vecteurs d'onde. En revanche, si on travaille à fraction volumique fixe, c'est-à-dire à $N4/3\pi a^3$ fixe, ce n'est pas FF qu'il faut regarder mais $\frac{|\tilde{\Pi}(\vec{q})|^2}{4/3\pi a^3}$, c'est-à-dire $3/4\pi a FF$ figure 2.7 droite. Et là on voit qu'à concentration volumique fixée, on aura beaucoup moins de signal pour les petites particules dans la zone de vecteur d'onde d'intérêt.

Ici, nous avons complètement négligé l'influence de $\tilde{K}(\vec{q})$ qui pourtant joue un rôle essentiel. C'est ce qu'on observe expérimentalement avec la forme en cloche caractéristique de $A(q)$ figure 2.6. Des travaux effectués par F.Giavazzi [54] proposent une forme analytique de $\tilde{K}(\vec{q})$ pour des lumières quasi monochromatiques ainsi que pour des formes de spectres lumineux gaussiens. L'expression complète est complexe et assez subtile à obtenir et donner sa forme complète n'est pas nécessaire ici. Cependant, on peut sommairement donner les raisons physiques qui donnent cette forme en cloche. La décroissance à petit vecteur d'onde de $A(q)$ est due au fait que la particule est un objet de phase, donc le contraste à petit

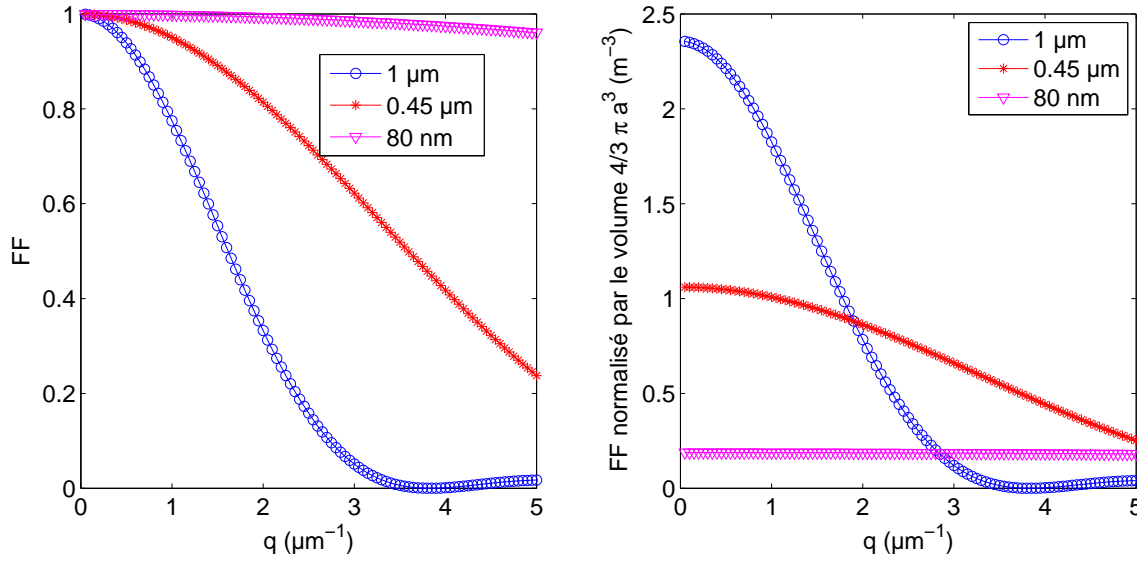


FIGURE 2.7 – À gauche, le facteur de forme FF pour différentes tailles de billes. Il est normalisé à 1 par définition. À droite, le facteur de forme divisé par le volume de la particule. Ceci permet de voir l'évolution à fraction volumique fixée.

vecteur d'onde est mauvais. Ceci peut être corrigé en utilisant un microscope à contraste de phase qui va augmenter le signal perçu. À grand vecteur d'onde, la décroissance est due à la perte de cohérence de la lumière ainsi qu'à la limitation de l'ouverture numérique de l'ensemble de l'instrumentation optique. Pour avoir du signal à grand vecteur d'onde, il faut donc utiliser une lumière plus cohérente soit en diminuant la largeur du spectre lumineux, soit en fermant le diaphragme d'ouverture du microscope. On peut aussi bien sûr augmenter l'ouverture numérique de l'objectif. Pour l'instant, en travaillant avec des diaphragmes quasiment fermés, on obtient des résultats suffisants.

2.3 Mesure du mouvement brownien avec dérive

2.3.1 Observations expérimentales ; les enjeux de la méthode

Pour tester la méthode de la DDM à plusieurs températures, nous avons voulu réchauffer la cellule de mesure. Ceci nous permettrait éventuellement de faire des mesures dans les mélanges binaires où le contrôle de la température nous permet de nous rapprocher plus ou moins de la température critique. On a commencé par un test simple d'une cellule remplie de billes de silice dans de l'eau que nous avons placé dans le système de régulation de température *Instec*. Il est adapté pour faire de l'imagerie sous microscope grâce à des fenêtres en dessous et au dessus de la chambre de l'échantillon mais nécessite des objectifs de microscope à grande distance de travail (≈ 1 cm) en raison de l'encombrement de l'appareil. Nous utilisons donc l'objectif que nous possédons qui est un x50, distance de travail 1.01 cm.

Les premiers films que nous avons obtenus avec une régulation à 35°C donnent pour la transformée de Fourier le résultat tracé figure 2.8. On observe deux choses particulières : la tache est elliptique et il semble y avoir des rebonds dans l'intensité lumineuse. Faire une analyse comme si le mouvement était isotrope avec un seul temps de décorrélation ne semble pas pertinent dans ce cas. Une observation attentive du film original montre un

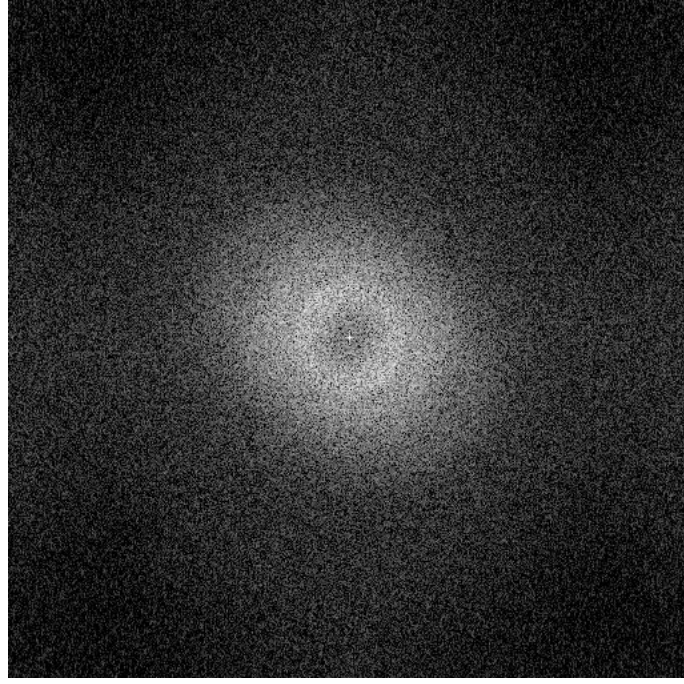


FIGURE 2.8 – Transformée de Fourier de la différence entre deux images séparées de 1 s d'un milieu composé de billes de silices de 450 nm dans de l'eau chauffée à 35 °C. On voit que la tache centrale est légèrement ellipsoïdale et qu'elle présente un rebond.

mouvement de dérive de l'ordre de $0.6 \mu\text{ms}^{-1}$ dû à de la convection au sein de la cellule. La question qui se pose alors est peut-on tout de même traiter ces images ? Nous commencerons par faire le calcul analytique de la fonction de corrélation avec un mouvement de dérive puis nous essayerons dans un deuxième temps de l'appliquer sur une cellule dans laquelle on a forcé le mouvement dans une direction.

2.3.2 Calcul de la fonction de corrélation dynamique anisotrope

Cette façon d'analyser les données a été développée à l'identique en 2012 [52]. Pour calculer la fonction de corrélation en présence d'un mouvement de dérive, il faut écrire un modèle de déplacement pour chaque particule :

$$\Delta \vec{r}_j(t, \Delta t) = \Delta \vec{r}_{Bj}(t, \Delta t) + \vec{v}_j \Delta t \quad (2.23)$$

où $\Delta \vec{r}_{Bj}(t, \Delta t)$ est la contribution du mouvement brownien et \vec{v}_j la vitesse de dérive. Si on suppose que toutes les particules ont la même vitesse de dérive alors pour tout j , $\vec{v}_j = \vec{v}$. Remplaçons 2.23 dans 2.11 pour calculer la corrélation g_d :

$$g_d(\vec{q}, \Delta t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \text{Re}(e^{-i\vec{q}\vec{v}\Delta t}) e^{-\frac{q^2}{4} \langle \Delta \vec{r}_{Bj}^2(t, \Delta t) \rangle_t}. \quad (2.24)$$

et après simplifications :

$$g_d(q, \theta, \Delta t) = \cos(qv \cos(\theta) \Delta t) e^{-Dq^2 \Delta t}. \quad (2.25)$$

où θ est l'angle entre le vecteur d'onde $\vec{q}(q, \theta_m)$ et la vitesse de dérive $\vec{v}(v, \theta_0)$. On a donc $\theta = \theta_m - \theta_0$. On constate que pour $\theta = \pi/2$, on retrouve la corrélation du mouvement brownien sans dérive.

2.3.3 Mesure de la fonction de corrélation dynamique anisotrope

Pour extraire les courbes de DICF qui dépendent maintenant de l'orientation θ du vecteur d'onde, il faut implémenter sous *Matlab* un programme permettant de faire des moyennes à des angles différents. Pour cela, on prédécoupe l'image de la transformée de Fourier avec la forme de noeud papillon représentée figure 2.9. On fait alors la moyenne de l'intensité de l'image pour chaque distance au centre mais uniquement sur les points situés dans la partie noire. On met en place cette procédure pour un angle d'ouverture de 5° pour 10 positions régulièrement espacées de $\theta_m = 0$ à 180° .

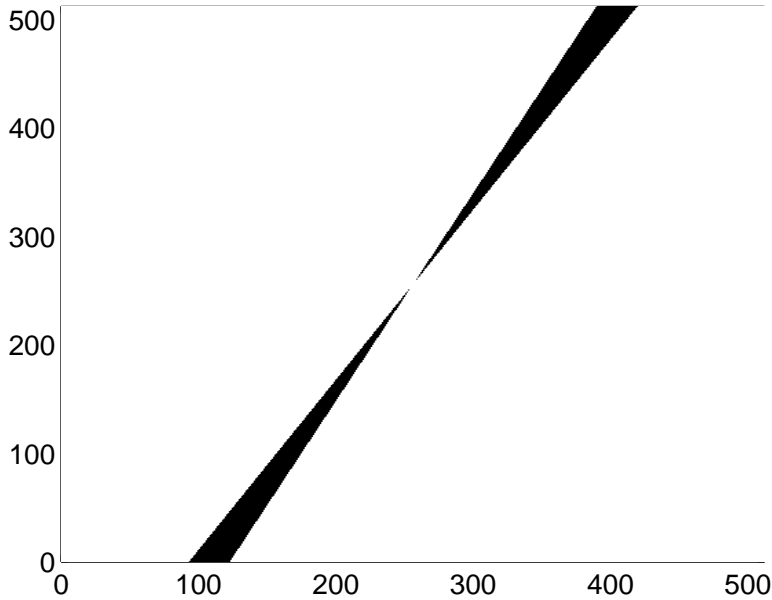


FIGURE 2.9 – En noir, zone dans laquelle on moyenne la transformée de Fourier de la différence des images. L'angle d'ouverture est de 5° . On répète cette procédure pour 9 autres directions, i.e. tous les 18° .

On applique cette procédure sur un mélange de billes de silice qu'on a laissé décanter en mettant la cellule verticalement pendant quelques minutes. Puis on la replace horizontalement sous le microscope et on réalise le film. On peut estimer grossièrement la vitesse de dérive en observant les fluctuations de l'image et on l'estime à 1×10^{-5} m/s. Le résultat de la DICF calculée pour une direction θ_m et pour plusieurs q en fonction du temps Δt est représentée figure 2.10. On ajuste chacune des courbes en fonction de Δt avec l'équation théorique suivante calculée en réinsérant 2.25 dans 2.5 :

$$\langle |F(\vec{q}, t, \Delta t)|^2 \rangle_t = \text{DICF}(\vec{q}, \Delta t) = A(\vec{q}) \left(1 - \cos(qv \cos(\theta) \Delta t) e^{-Dq^2 \Delta t} \right) + B(\vec{q}). \quad (2.26)$$

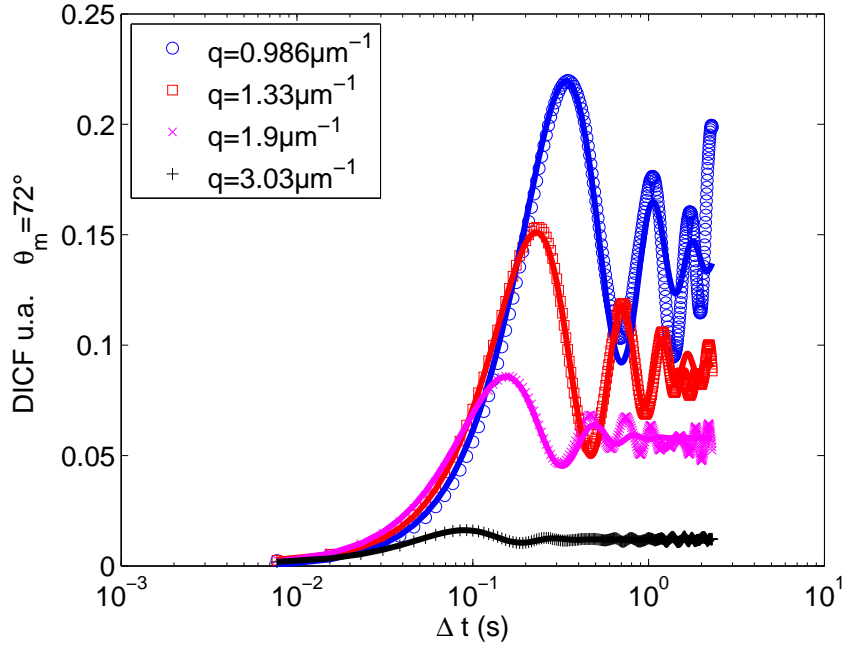


FIGURE 2.10 – Mesure de la DICF pour une direction θ_m du vecteur d'onde \vec{q} mais plusieurs valeur de sa norme en fonction du temps. L'oscillation est caractéristique d'un mouvement de diffusion. L'ajustement est fait en utilisant l'équation 2.26.

en prenant comme paramètres libres pour chaque q , $A(q)$, $B(q)$, $\tau = 1/Dq^2$ et $\tau_{vd} = 1/qv\cos(\theta)$. Les ajustements dessinés en traits épais se superposent bien aux données expérimentales. Le moins bon ajustement pour les grands Δt pourrait être dû à une évolution lente de la vitesse de dérive. Notons que l'équation 2.26 laisse une indétermination sur le signe de τ_{vd} en raison de la parité de la fonction cosinus, donc on prendra sa valeur absolue et on le considèrera par la suite toujours positif.

2.3.4 Caractérisation du mouvement Brownien avec dérive

Voyons si les paramètres d'ajustement $\tau = 1/Dq^2$ et $\tau_{vd} = 1/qv\cos(\theta)$ obtenus sont cohérents et nous permettent de caractériser le mouvement. Commençons par $\tau(q, \theta)$ figure 2.11. Toutes les courbes pour chaque angle θ_m se superposent selon une droite en coordonnées logarithmique de pente environ -2. Elles sont bien plus bruitées que les courbes précédemment obtenues (figure 2.3 et 2.11) car les moyennes sont faites sur beaucoup moins de points en raison de la discrétisation en forme de noeud papillon.

En utilisant la formule 2.18, on calcule pour chaque angle le diamètre moyen des particules. Les résultats sont tracés figure 2.12. Ils sont cohérents entre eux et donnent une bonne valeur par rapport à la valeur commerciale de 450 nm.

Maintenant, regardons $1/\tau_{vd} = |qv\cos(\theta)|$ en fonction de q pour plusieurs angles $\theta_m = \theta + \theta_0$. On a tracé figure 2.13 $1/\tau_{vd}$ pour quelques angles. Ce sont bien des droites dont la pente varie en fonction de l'angle. Ajustons ces courbes pour récupérer les pentes et traçons-les figure 2.14 en fonction de l'angle θ_m . En rouge est tracé l'ajustement par l'équation $|v\cos(\theta_m - \theta_0)|$ avec θ_0 et v comme paramètres libres. Cet ajustement est très bon et nous permet de déduire la vitesse de dérive et l'angle pour lequel elle se produit.

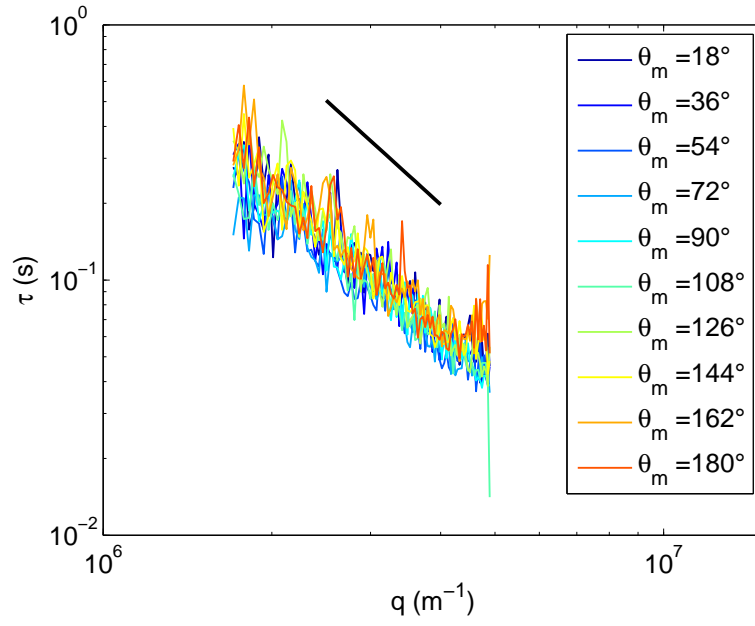


FIGURE 2.11 – Pour chaque direction θ_m du vecteur d'onde q en dégradé de couleur, est tracée la valeur estimée de $\tau = \frac{1}{Dq^2}$ à partir des courbes de DICF en fonction de la norme du vecteur q . Les courbes se superposent selon une droite de pente -2 (en noir) en coordonnées logarithmiques. Ceci caractérise la partie brownienne du mouvement des particules.

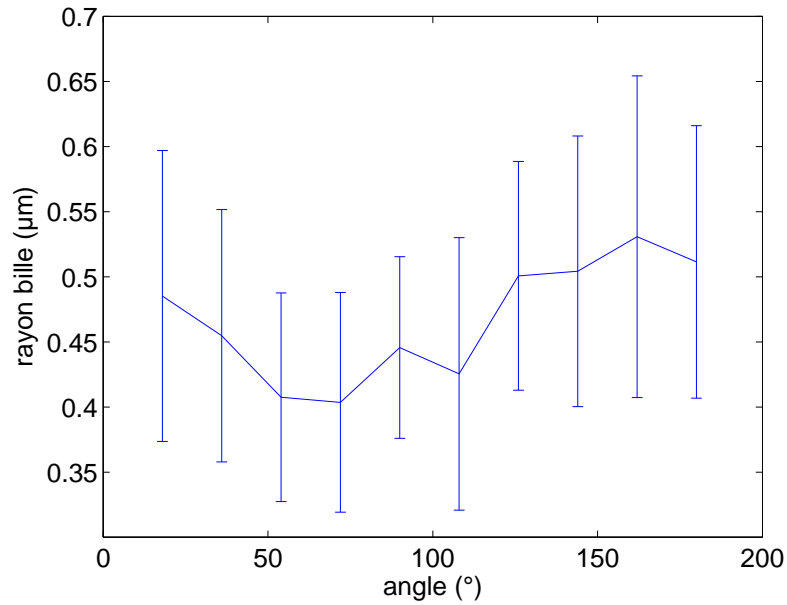


FIGURE 2.12 – Diamètre moyen des billes calculé partir des courbes figure 2.11 pour chaque direction de q . L'incertitude est la déviation standard des rayons obtenus pour chaque vecteur d'onde. La valeur commerciale est $0.45 \mu\text{m}$.

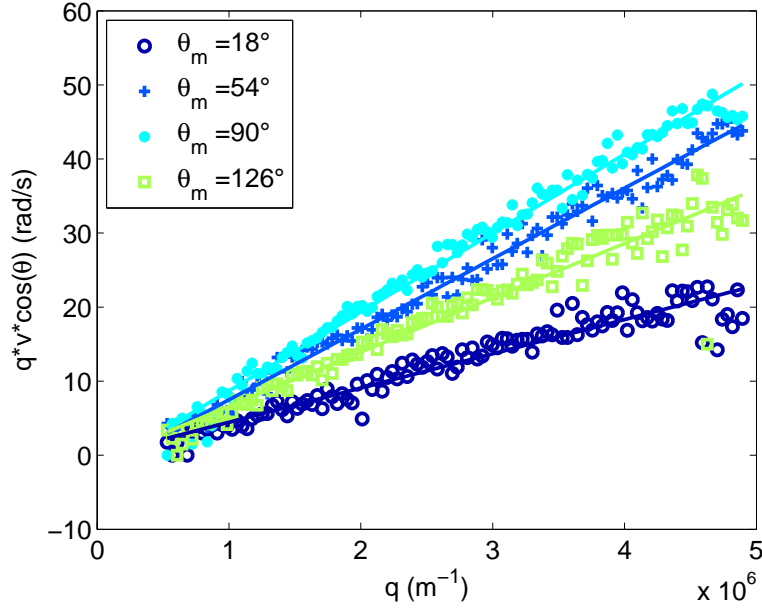


FIGURE 2.13 – Valeur de la dérive $|qv\cos(\theta_m - \theta_0)|$ estimée à partir de l’ajustement des courbes de DICF de la figure 2.10 en fonction de la norme de q pour quelques directions de q . Comme prévu par la théorie, cette valeur augmente linéairement en fonction de q . Les ajustements linéaires sont représentés en traits pleins. Les valeurs des pentes sont représentées figure 2.14.

Enfin pour vérifier si on peut faire confiance à la méthode, traçons à nouveau les coefficients $A(q)$ et $B(q)$ pour chaque angle figure 2.15. On voit que malgré la dispersion des points, ils se superposent à peu près. On remarque peut-être une légère dépendance de $A(q)$ en fonction de l’angle qui pourrait traduire une non symétrie de révolution de notre système optique.

2.3.5 Conclusion sur l’utilité de la méthode

Pour conclure, nous avons mis en place au laboratoire la méthode de la DDM pour la dynamique de particules soumises au mouvement brownien et nous avons développé une méthode d’analyse utilisée également par M. Reufer et *al.* [52] pour analyser la dynamique d’un flux de particules browniennes. Pour des mesures dans l’eau à température ambiante pour des particules de rayons de 80 nm à 1 μm avec ou sans dérive dans une direction, la DDM convient parfaitement. Elle est bien plus rapide que le tracking individuel de particules qui nécessitent des temps très longs pour avoir une bonne statistique.

Elle devient nettement plus délicate si par exemple la vitesse de dérive est comprise entre 0.5 $\mu\text{m/s}$ et 5 $\mu\text{m/s}$ pour des particules de 450 nm dans de l’eau. On voit figure 2.16, que si cette vitesse de dérive est vraiment petite, on peut la négliger. En revanche si la vitesse est comprise dans cette zone entre 0.5 $\mu\text{m/s}$ et 5 $\mu\text{m/s}$, la contribution oscillante à la DICF est trop faible pour faire un bon ajustement de τ_{vd} car on observe moins d’une période d’oscillation.

De plus, elle ne convient pas si les vitesses de dérive changent au cours du temps ou de l’espace ce qui apparaît souvent lorsqu’on chauffe une cellule. Ceci se produit d’autant plus pour des milieux visqueux car les temps nécessaires pour obtenir le temps de décorrélation

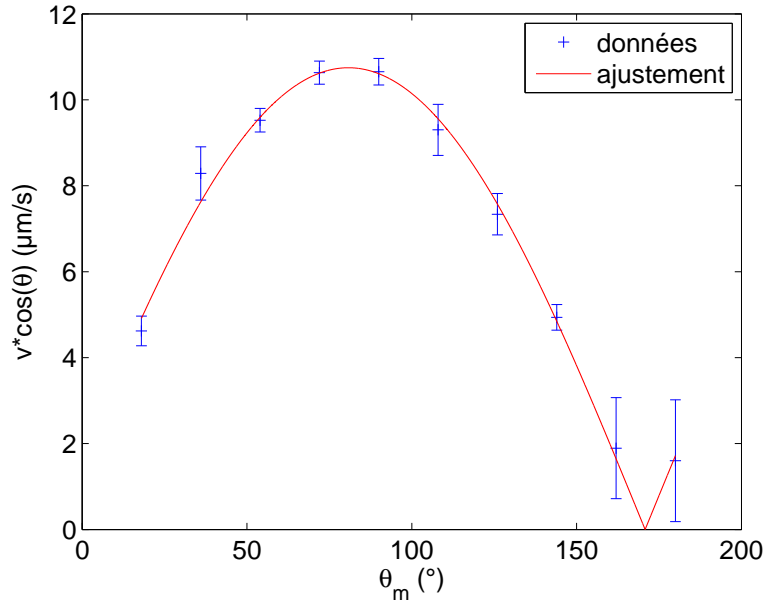


FIGURE 2.14 – Pente des droites représentées en 2.13 pour toutes les directions du vecteur d'onde q . L'ajustement par $|v \cos(\theta_m - \theta_0)|$ est représenté en traits pleins. L'erreur est calculée à partir de l'incertitude sur l'ajustement linéaire. Ceci donne une vitesse de dérive de $v = 10.7 \mu\text{m/s} \pm 0.4 \mu\text{m/s}$ dans la direction $\theta_0 = 80.8^\circ \pm 3^\circ$

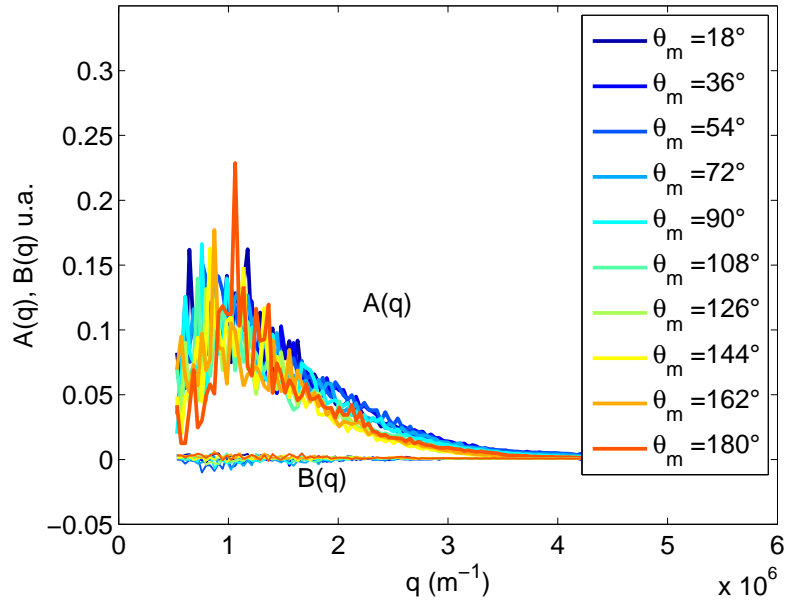


FIGURE 2.15 – Coefficients $A(q)$ et $B(q)$ représentés pour chaque angle en fonction de la norme de q . Les courbes se superposent ce qui donne une certaine confiance en la méthode.

devient rapidement très grand et toutes les dérives mécaniques et thermiques deviennent un enjeu majeur pour l'expérimentateur. Enfin, si on rajoute des fluctuations de densité

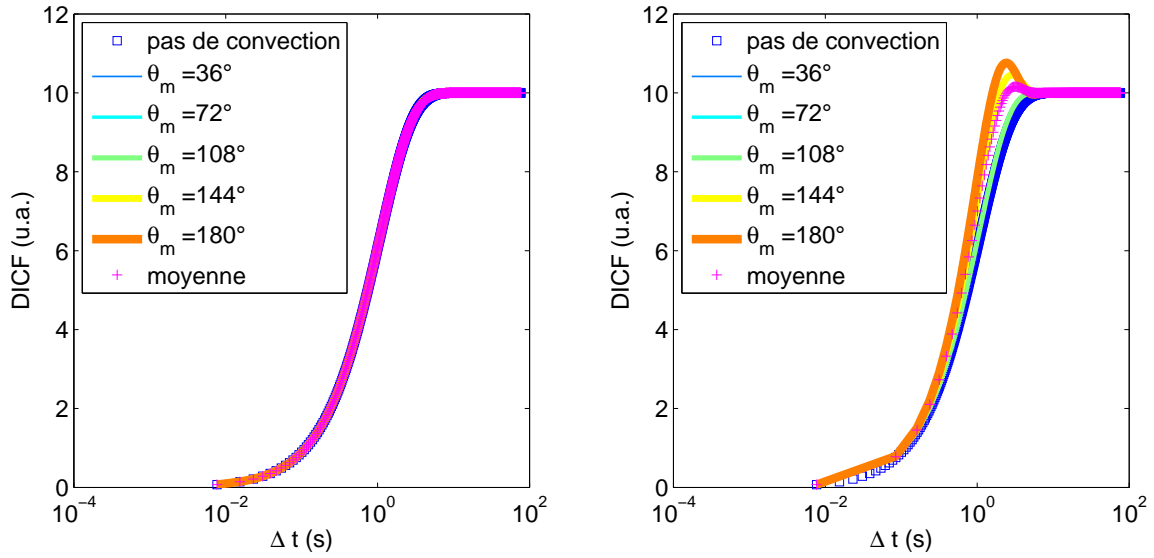


FIGURE 2.16 – DDCF théorique (d'après l'équation 2.26) pour plusieurs angle θ_m pour des particules de 450 nm dans de l'eau à $q = 1 \mu\text{m}^{-1}$. A gauche $v = 0.1 \mu\text{m/s}$, à droite $v = 1 \mu\text{m/s}$.

du milieu dans lequel sont plongées les particules, par exemple, pour un mélange binaire près du point critique, il devient difficile de séparer les contributions. Et pour finir, l'interprétation de la courbe de DDCF nécessite au préalable d'avoir un modèle analytique pour calculer la fonction de corrélation $g(q, \Delta t)$ car il est à mon avis impossible à ce jour de récupérer a priori les coefficients $A(q)$ et $B(q)$ de façon précise. Néanmoins, c'est une méthode rapide et efficace, les temps d'acquisition nécessaire à l'accumulation de statistique sont courts, et qui nécessite peu de matériel sophistiqué.

Deuxième partie

Deuxième partie : Les pinces optiques : une à deux sondes pour des mesure dans les mélanges binaires

Maintenant que nous avons développé deux outils de mesures de fluctuations dans les fluides simples, nous voulons généraliser l'approche aux mélanges binaires près de la transition de phase critique. Comme expliqué dans l'introduction, l'outil qui sera utilisé ici - car le plus adapté à des mesures d'interactions - est la pince optique. Mais avant d'entrer plus en détail sur cet appareil chapitre 4 et sur les mesures que l'on a effectué avec chapitre 5, commençons par une étude approfondie sur le milieu dont nous allons nous servir : le mélange binaire au voisinage du point critique liquide-liquide d'une transition de phase.

Mélanges binaires

Dans cette partie, je présenterai ce qu'est un mélange binaire, comment on le choisit en fonction des applications puis comment on le caractérise.

3.1 État de l'art, choix et préparation des mélanges

3.1.1 Qu'est-ce qu'une transition dans les mélanges binaires ?

Un mélange binaire qui présente une transition de phase est un mélange constitué de deux composants, appelons-les A et B qui se mélangent parfaitement dans une certaine gamme de température alors que dans une autre, le mélange se sépare en deux phases distinctes, l'une riche en A et l'autre riche en B. Les deux phases sont délimitées par une interface, qui traduit le changement discontinu des propriétés physiques entre les deux phases : par exemple, discontinuité de la densité, de l'indice optique, de la viscosité etc. Le passage d'une phase unique à deux phases est appelé transitions de phase. Ce n'est pas une condition nécessaire, mais on va se limiter pour fixer les idées, aux cas où les deux phases riches en A et en B sont à l'état *physique* liquide.¹ Les diagrammes de coexistence figure 3.1 représentent en traits pleins la composition d'équilibre en composant B de chacune des phases pour chaque température. C'est la binodale. La ligne pointillée délimite la zone métastable de la zone instable. Décrivons ce qui se passe lors d'une transition. Il y a deux cas différents.

Suivons le trajet 1 en partant de l'état mélangé, homogène. Lorsqu'on diminue la température, il se trouve un moment où le mélange est plus stable thermodynamiquement quand il se trouve sous deux phases distinctes². Il va donc se créer une phase riche en B alors que la phase riche en A va progressivement s'appauvrir. L'apparition de la deuxième phase se fait brutalement par des mécanismes de nucléation-croissance puisqu'on va avoir un changement discontinu de la composition du mélange. Selon la terminologie introduite par Ehrenfest, c'est une transition de phase du premier ordre, le même genre de transition qui apparaît quand on fait bouillir de l'eau dans sa casserole.

Suivons maintenant le trajet 2 en partant de l'état homogène. De la même façon, en diminuant la température, il arrive un moment où il va se séparer en deux phases distinctes.

1. Attention à ne pas faire de confusions avec le raccourci de langage qui consiste à appeler la phase riche en A la phase liquide et la phase pauvre en A (donc riche en B) la phase gazeuse. Ceci n'est qu'une analogie à la transition de phase liquide-vapeur.

2. La température précise à laquelle cette transition se produit dépend énormément des conditions expérimentales, on sait juste que c'est entre la binodale (séparation possible) et la spinodale (séparation obligatoire).

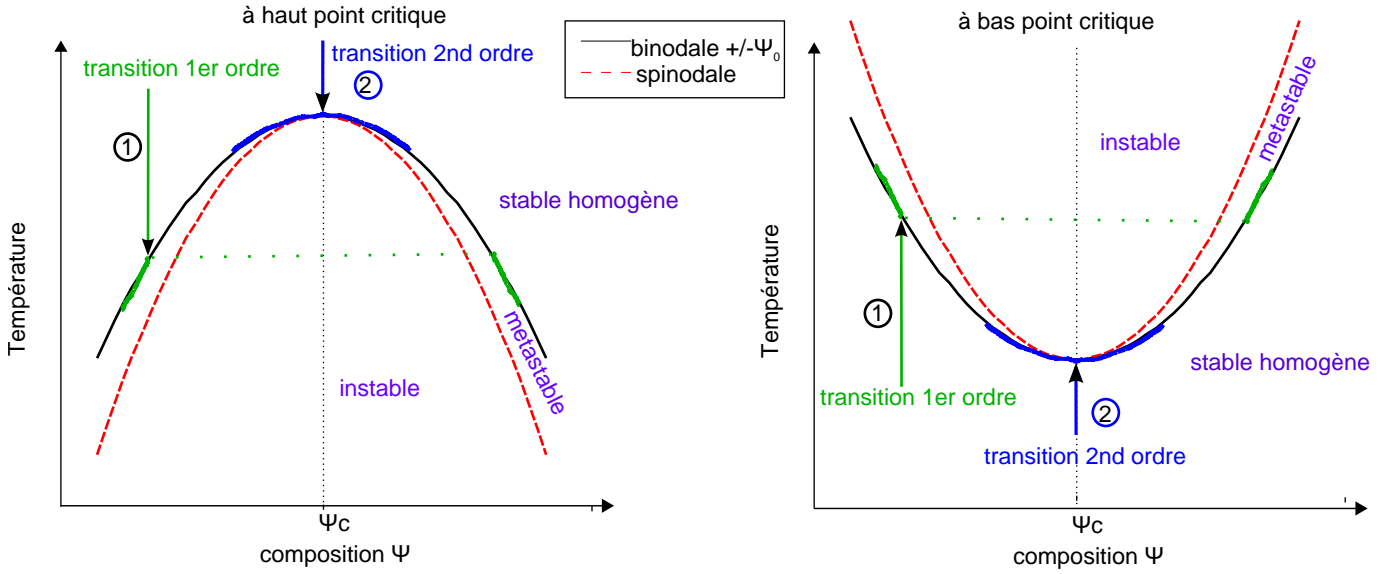


FIGURE 3.1 – Schémas de la courbe de coexistence à haut point critique et à bas point critique.

Mais l'apparition des deux phases se fait en douceur puisqu'il n'y a pas de changement discontinu de la composition. C'est une transition de phase du second ordre, ou transition de phase critique. L'endroit où se produit cette transition, ici à l'extrémum de la courbe de coexistence, s'appelle le point critique. Il est défini par une température critique T_c et une composition critique ψ_c .

Comment peut-on caractériser cette transition ? Dépend-elle du système qu'on utilise ?

3.1.2 Notion d'universalité et d'exposants critiques.³

Définissons l'écart au point critique en température par $\epsilon = \frac{T-T_c}{T_c}$, où T est la température du mélange. Il a été remarqué expérimentalement que dans un grand nombre de systèmes [56] tels que des mélanges binaires, des alliages métalliques, des transitions liquide-vapeur, la plupart des quantités physiques présentent un comportement en loi de puissance, i.e. en ϵ^x où x est appelé exposant critique. Fait d'autant plus marquant, certains systèmes qui semblent très différents ont les mêmes exposants critiques aux barres d'erreurs près. C'est le cas des transitions liquide-vapeur et des transitions liquide-liquides dans les mélanges binaires. Ceci montre que ce ne sont pas les interactions microscopiques qui déterminent les valeurs de ces exposants.

Des travaux théoriques de Kadanoff puis Wilson, qui obtiendra pour cela le prix Nobel en 1982, proposent une méthode de renormalisation pour expliquer ces exposants. L'idée est d'inventer une transformation qui laisse invariant le modèle en lui-même, c'est-à-dire toutes les équations d'état du système. Cela conduit à classer les modèles de changements d'états en "classes d'universalité" définies par les coefficients (n, d) où n est le nombre de composantes du paramètre d'ordre et d la dimension de l'espace. Pour notre mélange binaire, le paramètre d'ordre ϕ est la composition du mélange ψ par rapport à la composition critique ψ_c , c'est-à-dire $\phi = \psi - \psi_c$ et la dimension est 3. Le modèle théorique associé à cette classe d'universalité est appelé modèle Ising 3D. C'est un modèle dans un réseau en 3 dimensions où chaque noeud du réseau peut prendre la valeur de 1 ou -1.

3. On pourra trouver une introduction brève dans le livre "Invariances d'échelles" [55].

Listons ici quelques-uns des exposants qui nous intéresseront plus tard :

exposant	propriété physique	expression
α	Chaleur spécifique	$C \sim \epsilon^{-\alpha}$
β	paramètre d'ordre ($\phi(T)$)	$\phi \sim \epsilon^\beta$
γ	Compressibilité	$\chi \sim \epsilon^{-\gamma}$
ν	Longueur de corrélation	$\xi \sim \epsilon^{-\nu}$

Les spécificités de chaque système dues aux interactions microscopiques ne jouent un rôle que sur la valeur du coefficient de proportionnalité. Cette notion d'universalité est très importante, elle nous permet de ne faire des expériences que sur quelques transitions de phase et d'obtenir tout de même des résultats très généraux.

3.1.3 Contraintes expérimentales

Pour choisir un bon mélange binaire, il faut d'abord fixer les contraintes expérimentales. Qu'est-ce qu'on veut mesurer ? On veut mesurer des effets de confinement géométriques. Ces effets seront perceptibles à partir du moment où les longueurs caractéristiques du mélange seront de l'ordre de grandeur de la longueur du confinement. Un confinement géométrique, même s'il dépend beaucoup du système utilisé, va tourner autour de la centaine de nanomètres. Ce qui détermine les longueurs dans les mélanges critiques, c'est la longueur de corrélation $\xi = \xi_0 \epsilon^{-\nu}$ où ν est l'exposant critique associée à la longueur. Dans les mélanges binaires, $\nu \approx 0.63$. Pour avoir une grande région critique, c'est-à-dire une grande gamme de température sur laquelle $\xi > 100$ nm, comme on ne peut pas agir sur ν , il faut choisir le mélange pour avoir le ξ_0 le plus grand possible.

Les autres critères dépendent beaucoup du système expérimental qui va nous permettre d'étudier le phénomène. Si on veut faire des mesures diélectriques, par exemple, il ne faut pas d'ions en solution et des constantes diélectriques de chaque composant très différentes. En revanche, pour faire des expériences avec des pinces optiques, ce critère n'a pas de sens. De même, pour faire des mesures en liquide avec l'AFM, il faut soit avoir un liquide qui ne s'évapore pas, soit avoir un AFM à cellule fermée. Etant donné que cette thèse entraine dans le cadre d'un projet plus important avec plusieurs types de mesures sur les mélanges binaires, l'idée était d'avoir un seul mélange pour toutes les expériences. On a rapidement abandonné l'idée de trouver le mélange idéal répondant à tous les critères à la fois.

Ainsi, établissons le cahier des charges de notre expérience. Nous cherchons à mesurer des interactions entre des billes piégées grâce à des pinces optiques. Cela induit un certain nombre de contraintes sur les composants qui doivent être :

- transparents,
- d'indice optique proches pour confiner les phénomènes d'opalescence critique très près de la transition qui sinon brouilleraient l'image,
- de viscosité moyenne inférieure à 100 mPa.s pour éviter que l'information spectrale soit à trop basse fréquence⁴, ce qui demande alors une stabilisation mécanique de haut vol,
- avec une T_c entre 10°C et 40°C pour ne pas à avoir à chauffer ou refroidir l'optique (l'objectif de microscope) de façon inconsiderée,
- inertes vis à vis d'un système de colmatage des cellules les contenant,
- inertes vis à vis des billes piégées,
- inerte vis à vis du champ électrique produit par le laser,

4. La fréquence de coupure du spectre en position d'une bille piégée est inversement proportionnelle à la viscosité. Pour de l'eau avec une raideur de puit typique autour de 1×10^{-6} N/m et une bille piégée de 1 μ m, elle est égale 1.1 Hz.

- transparent à la longueur d'onde optique utilisée.

Ensuite, tout un tas de critères secondaires entrent en jeu, comme la facilité de préparation, le prix etc.

Il existe plusieurs grandes familles de mélanges binaires : les mélanges polymères/polymères, polymères/solvant, micelles /solvants et solvant/solvant⁵. On a listé sur le tableau 3.1.3 quelques exemples de mélanges caractérisés dans la littérature.

Famille	Composants	ξ_0 (nm)	M_w g/mol (polymères)	ref.
polymères/polymères	PDMS PEMS	1.62 ± 0.5	1.91×10^4 1.40×10^4	[57]
polymères/solvant	polystyrène méthylcyclohexane	0.7871 ± 0.0080	33×10^4	[58]
micelles /solvants	C12E5 eau	1.4 ± 0.5 à 3.27 ± 0.23		[59] et [60]
micelles /solvants	C10E4 eau			[61]
solvant/solvant	Lutidine eau	0.3 ± 0.02		[62]

Il a été montré expérimentalement que dans les mélanges polymères/polymères [57] et polymères/solvant [63], la longueur de corrélation était proportionnelle à M^n où M est la masse moléculaire d'un polymère (si on garde l'autre constant) et n un exposant dont la valeur est autour de $n = 0.18$. Ces valeurs viennent d'un modèle gouverné par les interactions entre les monomères du polymère. Il apparait judicieux, si on veut de grandes longueurs de corrélation de choisir un mélange polymère/polymère. Malheureusement, la plupart de ces mélanges (PDMS/PEMS etc.) sont très visqueux. En choisissant un mélange polymère/solvant, on diminue ξ_0 d'environ 30% mais on peut souvent obtenir des viscosités plus faibles. On peut aussi changer de famille de mélange binaire et aller voir du côté des mélanges de micelles. Les micelles peuvent s'assembler entre elles et se comporter un peu comme des polymères. C'est pourquoi les longueurs de corrélation dans ces mélanges sont souvent assez importantes. Enfin, les mélanges solvant/solvant sont souvent ceux qui ont la plus petite longueur de corrélation.

Nous nous sommes arrêtés à deux mélanges :

- Polyméthylmétacrylate (PMMA)/3-octanone
- Pentaéthylèneglycolmonodécyléther (C12E5)/eau.

3.1.4 Préparation des mélanges

nom	masse moléculaire	densité	référence/qualité
3-octanone	128.21 g/mol	0.822 à 25°C	SA (Sigma-Aldrich) pureté >98%
PMMA	$M_w = 55\,900$ g/mol $\frac{M_w}{M_n} = 1.035$	1.17	SA, Fluka, analytical standard
C12E5	406.6 g/mol	0.962 à 20°C	SA, pureté >98%
eau	18 g/mol	1	SA, LC-MS Ultra CHROMASOLV

Les mélanges PMMA/octanone sont préparés sous hotte à flux laminaire. Pour obtenir la fraction volumique désirée, le polymère est pesé puis on rajoute le volume de 3-octanone

5. C'est un type de mélange où il n'y a pas de molécules ou d'assemblées de molécules plus grandes que le nanomètre.

nécessaire calculé à partir de la densité du polymère. La solution est alors mélangée à 60 °C pendant une nuit.

Les mélanges C12E5/eau nécessitent beaucoup plus de précautions car le C12E5 est sensible à la lumière UV, hygroscopique et dissout l'air ambiant en solution, en particulier le CO₂ ce qui rend son milieu acide. C'est pourquoi on prépare les échantillons en boîte à gants sous flux d'azote sec. L'eau est préalablement dégazée. Les mélanges sont préparés par pesées puis conservés dans des fioles à septum hermétiques recouvertes de papier aluminium. Ces fioles sont ensuite placées dans une boîte remplie d'argon.

Avant de faire des expériences dans ces mélanges, il convient de les caractériser. Qu'est-ce que cela signifie ? Il faut déterminer le couple (ψ_c, T_c) pour chacun de nos mélanges ainsi que ξ_0 . Le mélange C12E5/eau est assez bien caractérisé dans la littérature dont on pourrait reprendre les valeurs expérimentales. Cela dit, la bibliographie [61],[64], et notre expérience acquise ici, montre que chaque mélange montre des variations parfois significatives (2°C) des températures de transitions, et notamment de T_c . Ces températures de transitions sont très sensibles au lot de produit utilisé, aux conditions de préparation et probablement aussi à la géométrie de la cellule. La question qui se pose alors est : peut-on faire des mesures à 0.1 °C de T_c si la température de transition est mal définie ? La réponse est oui, car ce qui est mal défini, c'est la température absolue de transition. Mais dans un milieu donné, la transition sera bien définie et il suffit alors de mesurer T_c in situ, ou de retrouver la valeur de T_c a posteriori par extrapolation des points de mesure.

On utilisera deux méthodes classiques pour caractériser chacun de ces mélanges. La première est une mesure de turbidité pour déterminer la courbe de coexistence et donc avoir accès aux coordonnées du point critique (ψ_c, T_c) . La deuxième est la mesure par diffusion statique de la lumière qui permet d'obtenir la longueur de corrélation.

3.2 Caractérisation des mélanges par mesure de la turbidité⁶

Dans les mesures de turbidité, la transition de phase est détectée à partir du changement de transparence du mélange lorsqu'il se sépare en deux phases.

3.2.1 Montage expérimental de la turbidité

Selon le mélange binaire utilisé (PMMA/octanone ou Eau/micelles) deux géométries différentes de cellules sont utilisées.

Le mélange PMMA/octanone est introduit dans une fine cellule en verre (voir figure 3.2) faite de deux lames d'1 mm d'épaisseur et séparées de 150 μm ⁷. L'espacement entre les deux lames est assurée par un film de polycarbonate selon la géométrie figure 3.2 et collé avec de la colle UV, *NOA 81*. L'octanone est un solvant très agressif, en particulier avec les polymères et les colles. Nous en avons testés plusieurs et il se trouve que la colle sous la forme polymérisée par les UV *NOA 81* est résistante. C'est pourquoi, nous préparons à l'avance la cellule avec deux petits conduits par lesquelles on remplit la cellule à l'aide d'une seringue. Puisque le mélange est diphasique à température ambiante, il convient de chauffer l'échantillon, la cellule en verre, la seringue et l'aiguille et de travailler sur la plaque chauffante, de façon à ce que le mélange ne démixe pas pendant le remplissage de la cellule. Les trous sont ensuite bouchés à la *NOA* et mis sous UV intenses à l'aide d'un pistolet

6. Cette partie a fait l'objet d'un article [65].

7. Exception faite de la solution de polymère à 16% en polymère qui est trop visqueuse et pour laquelle une cellule de 250 μm est nécessaire au remplissage.

UV *Opticure T4* immédiatement pour polymériser la colle avant qu'elle ne diffuse dans la cellule. Cela prend environ 20 secondes. L'ensemble des bords de la cellule est ensuite recouvert d'*Araldite* pour finir de solidariser et étanchéifier l'ensemble. Malgré toutes ces précautions, la cellule est légèrement poreuse et ne peut être utilisée plus de trois semaines d'affilée.

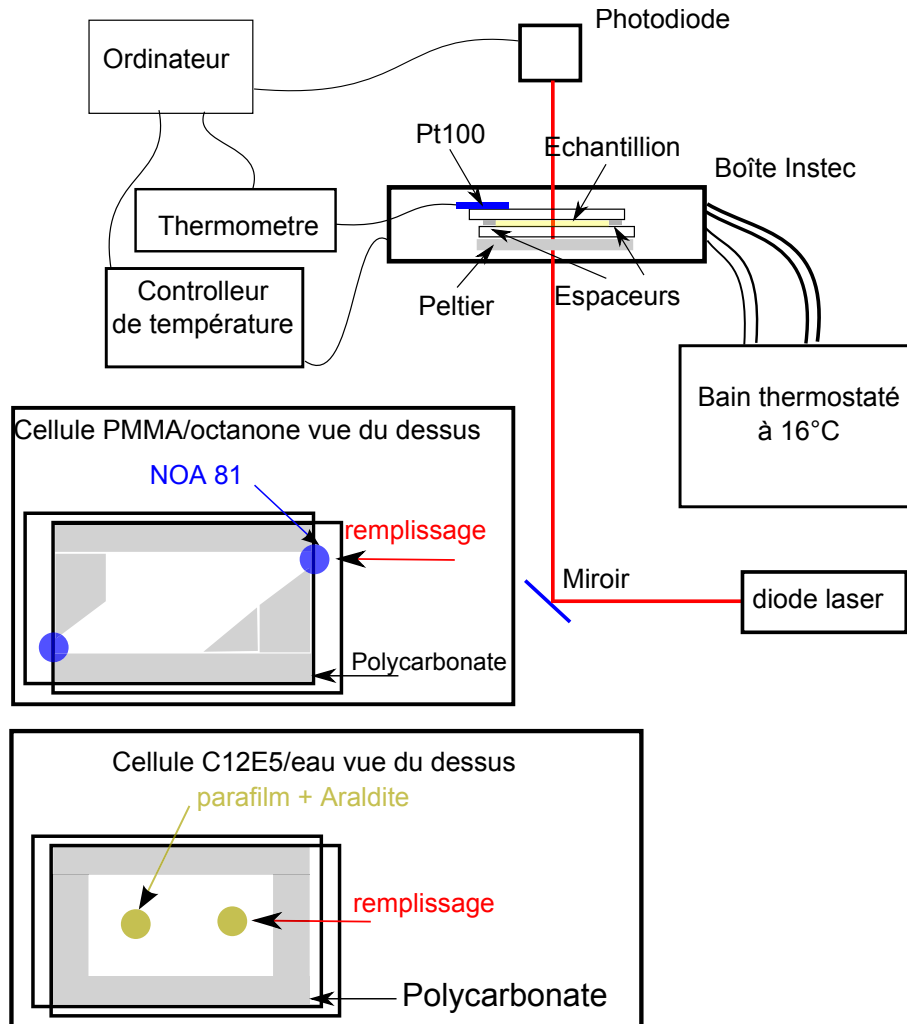


FIGURE 3.2 – Schéma du montage expérimental pour la turbidité. On utilise deux géométries différentes selon le mélange binaire utilisé.

Pour le mélange eau/micelles, il n'est pas possible d'insoler aux UV car les micelles y sont sensibles. De ce fait, on utilise de l'*Araldite* pour boucher les trous. Mais comme on veut éviter que l'*Araldite* ne soit en contact direct avec l'eau, car la colle est légèrement acide et la température de transition est très sensible au pH de la solution [64], on fait les trous de remplissage dans la lame de verre par dessus (voir figure 3.2). Le remplissage s'effectue sous flux d'argon après avoir rempli la cellule et les seringues d'argon. Une fois remplie, on recouvre les trous de parafilm et on les soude au fer à souder. Enfin, comme cette soudure n'est pas très résistante aux manipulations de la cellule, on la recouvre d'une couche d'*Araldite*, qui ne sera donc pas en contact avec la solution. En revanche, on peut utiliser le même espaceur que pour les cellules de PMMA/octanone mais sans ouverture.

Ensuite, la cellule est placée dans une boîte régulée en température *Instec* associée à un

contrôleur en température *Instec mK1000*. Cette boîte possède deux ouvertures, en haut et en bas permettant de voir l'échantillon. Elles sont fermées avec plusieurs lamelles de verre séparées par de fines couches d'air pour éviter les fuites thermiques. Sur les bords extérieurs de la boîte, une circulation d'eau à 16°C permet de faire un mur thermique et d'empêcher les variations de température de la pièce au cours de la journée d'influencer la régulation de température à l'intérieur de la boîte. La température à l'intérieur est mesurée par un thermomètre interne situé sous l'échantillon auquel on a rajouté une Pt100 supplémentaire au dessus. La Pt100 a été préalablement calibrée grâce à un thermomètre *AOIP PHP601* connecté à une Pt100 de référence calibrée fournie par *AOIP*. Ce système nous permet d'avoir une stabilité de température autour de 3 mK. On peut aussi estimer les gradients de température. La différence de température entre le haut et le bas de la cellule est au maximum de 0.63 K lorsqu'on effectue des rampes de températures à 5 K/min et de moins de 0.15 K pour des rampes à 0.01 K/min. Puisque les lames de verre sont plus épaisses que l'épaisseur interne de la cellule (2 mm contre 150 μ m), on peut estimer que la température du milieu est homogène sur son épaisseur. Avec ce système de contrôle de température, on effectue des rampes de températures entre deux températures séparées d'une dizaine de degrés situées de part et d'autre de la transition à plusieurs vitesses de rampes (entre 5 K/min et 0.01 K/min). Notons qu'à 0.01 K/min, un changement de 10 K prend 17h. Avant chaque transition de phase, le mélange est replacé dans sa phase homogène pour environ 1 à 4 h pour permettre un bon mélange du milieu.

La détection de la transition de phase se fait en utilisant une diode laser à 632.8 nm qui traverse le milieu. L'intensité du laser est collectée par une photodiode connectée à l'ordinateur via une carte d'acquisition *NI USB-6009*. Au moment où le milieu transite, il se forme de multiples zones riches en l'un ou l'autre des composants. Ces zones étant de concentrations différentes et donc d'indices optique différents, elles diffusent la lumière et on observe à la photodiode une diminution drastique de l'intensité transmise.

Enfin, l'ensemble des appareils (contrôleur de température, photodiode, thermomètres) sont interfacés avec l'ordinateur via un programme *Labview* développé à cette occasion.

3.2.2 Le mélange PMMA/octanone

Pour déterminer la courbe de coexistence du mélange PMMA/octanone, on réalise des mesures de turbidité sur 7 concentrations différentes. On trace figure 3.3 et figure 3.4 l'intensité du laser pour plusieurs rampes de température à deux concentrations différentes. La phase homogène se trouve à haute température. L'intensité lumineuse y est donc constante et élevée. On voit que loin de la concentration critique, il y a une grande hystérésis pendant un cycle de température. Définissons l'hystérésis comme la différence de température à la montée et à la descente pour une même rampe de température (le sens est indiqué par les flèches) à la demi intensité maximale. On observe alors que loin de la concentration critique figure 3.3 l'hystérésis passe de 2 K pour la rampe à 1 K/min à moins de 0.3 K pour celle à 0.01 K/min.

En revanche, à une concentration proche de la concentration critique figure 3.4, on observe toujours une hystérésis mais qui augmente quand la rampe de température décroît. Ici, l'évolution de la lumière transmise peut être influencée par la très lente cinétique induite par la divergence des temps de relaxation près du point critique. Enfin, une oscillation sur la rampe à 0.01 K/min de l'intensité lumineuse correspond à un phénomène décrit par Vollmer et *al.* [66] et expliqué dans les références suivantes [67], [68]. L'idée est qu'à petite vitesse de rampe, au lieu de suivre la composition à l'équilibre définie par la binodale, la composition oscille entre la binodale et la spinodale. Si la croissance d'une goutte est suffisamment rapide par rapport à la vitesse de refroidissement, le milieu peut devenir plus

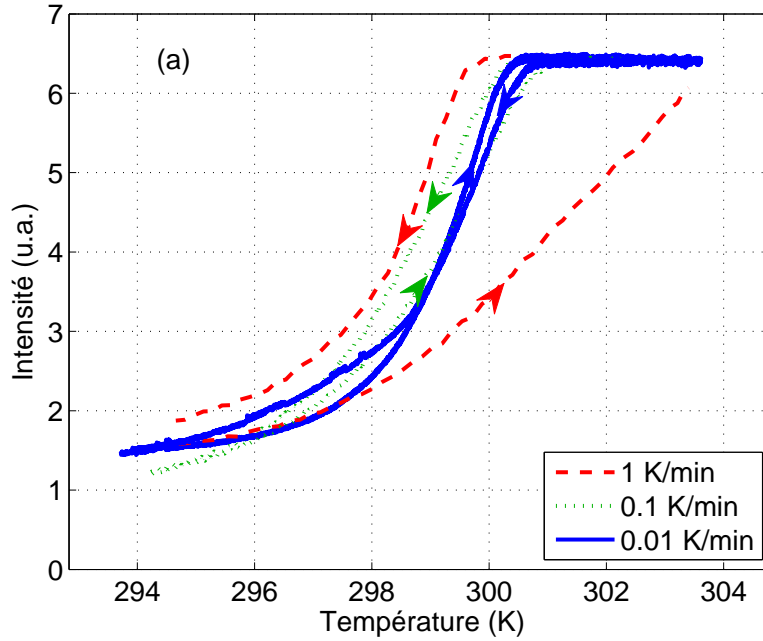


FIGURE 3.3 – Intensité du laser transmise lors de rampes de températures montantes et descendantes (indiquées par les flèches) effectuées sur un mélange PMMA/octanone à une fraction volumique de PMMA de 6 % (loin de la concentration critique.)

transparent car il y a moins d'interfaces. Et si les gouttes sont grandes, la diffusion de matière va être plus lente que le refroidissement et la composition croise alors la spinodale. Le système transite à nouveau et s'assombrit.

On peut maintenant définir deux températures de transition, une quand la température croît T_{up} et une quand elle décroît T_d . Pour le mélange PMMA/octanone, à haute température, le mélange est homogène et à basse température il est diphasique. De ce fait, dans le sens homogène \rightarrow diphasique, la transition de phase peut avoir lieu en tous les points du fluide. Dans le sens diphasique \rightarrow homogène, elle n'a lieu qu'aux interfaces. Ainsi, la température de transition est très sensible à l'état initial dans lequel le mélange se trouvait. Par conséquent, on ne s'intéressera maintenant plus qu'aux températures de transition qui ont croisé la transition en partant de la phase homogène, *ie* ici, T_d .

On ne peut pas connaître de façon certaine le mécanisme de décomposition du mélange pour chaque concentration, c'est-à-dire qu'il est difficile de savoir si on est exactement sur la binodale ou entre la binodale et la spinodale. On pourrait faire des mesures sous microscope optique mais la résolution optique du microscope pour voir l'apparition de la transition est de l'ordre de quelques microns. De ce fait, la transition est détectée plus tard qu'avec le laser. Cela dit, on voit figure 3.7 que pour une même vitesse de rampe de température, les températures de transition ont l'air d'être reproductibles alors que plus la rampe est lente, plus la température augmente. Ceci pourrait être expliqué par le fait que lorsqu'on traverse rapidement la transition de phase, on peut la dépasser et dans ce cas, ne transiter qu'au niveau de la spinodale alors que lorsqu'on la traverse doucement, on est toujours à l'équilibre thermodynamique et la transition se fait au niveau de la binodale, c'est-à-dire à plus haute température.

Il a plusieurs manières de définir T_d . Tsuyomoto et *al.* [69] définissent la température de

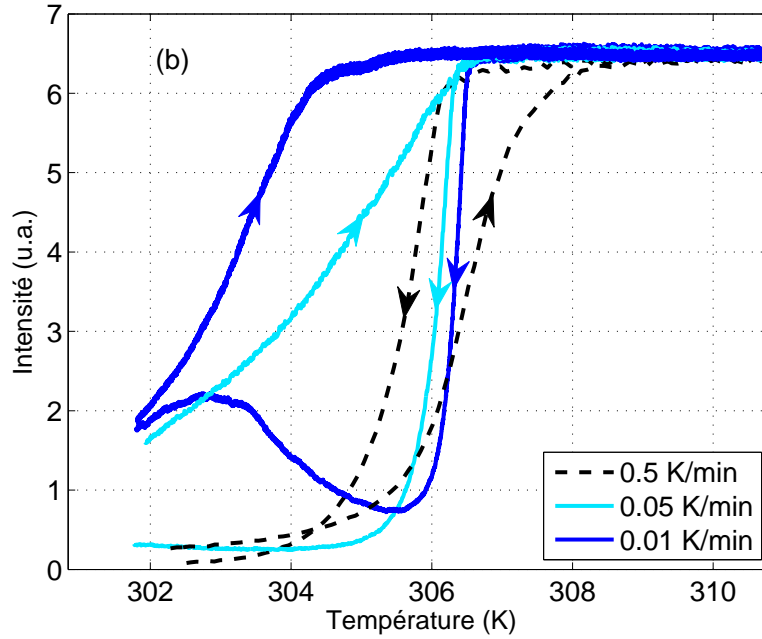


FIGURE 3.4 – Intensité du laser transmise lors de rampes de températures montantes et descendantes (indiquées par les flèches) effectuées sur un mélange PMMA/octanone à une fraction volumique de PMMA de 12.6 % (proche de la concentration critique).

transition à la rupture de pente des courbes intensité/température. Mais pour nos données, la rupture de pente n'est pas assez franche pour déterminer T_d de cette façon. Boutris et *al.* [70] choisissent de définir cette température comme la température pour laquelle l'intensité a diminué de 10%. Cette méthode est très intéressante mais nécessite que la pente de la décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de la température ait des valeurs similaires d'une expérience sur l'autre. Comme ce n'est pas le cas dans le mélange PMMA/octanone, on a préféré définir T_d comme l'intersection du plateau à haute température et l'ajustement linéaire de la courbe de coexistence entre 5 et 15% de réduction de lumière en transmission. Cette procédure est illustrée figure 3.5. Grâce à ces températures de transition mesurées pour plusieurs concentrations et plusieurs vitesses de rampes, on peut tracer figure 3.6 la courbe de coexistence PMMA/octanone. Pour définir la courbe de coexistence, on ne prendra que les vitesses de rampes les plus lentes.

Maintenant, pour déterminer les coordonnées du point critique, plusieurs choix s'offrent à nous. On peut faire simplement un ajustement parabolique des points T_d en fonction de la fraction volumique et prendre les coordonnées du sommet de la parabole. Cela revient à faire une approximation parabolique d'une courbe en cloche, ou encore, utiliser le modèle minimal de l'énergie libre de Landau pour les transition de phase [71] ce qui n'est pas dénué de sens. Néanmoins, des travaux poussés de Xia et *al.* [63] ont montré à partir de mesures de courbes de coexistence de mélanges PMMA/octanone pour plusieurs masses moléculaires que ces courbes de coexistence suivent plutôt le modèle suivant :

$$T = T_c - (|\tilde{\psi} - \tilde{\psi}_c|)^{1/\beta} C(T_c) \quad (3.1)$$

où on utilise un nouveau paramètre d'ordre $\tilde{\psi}_c$ symétrisé défini par $\tilde{\psi}_c = \frac{\phi}{\phi + R_c(1-\phi)}$. La courbe de coexistence devient symétrique si $R_c = 1$. $\beta \approx 0.33$ et $C(T_c)$ est une fonction qui

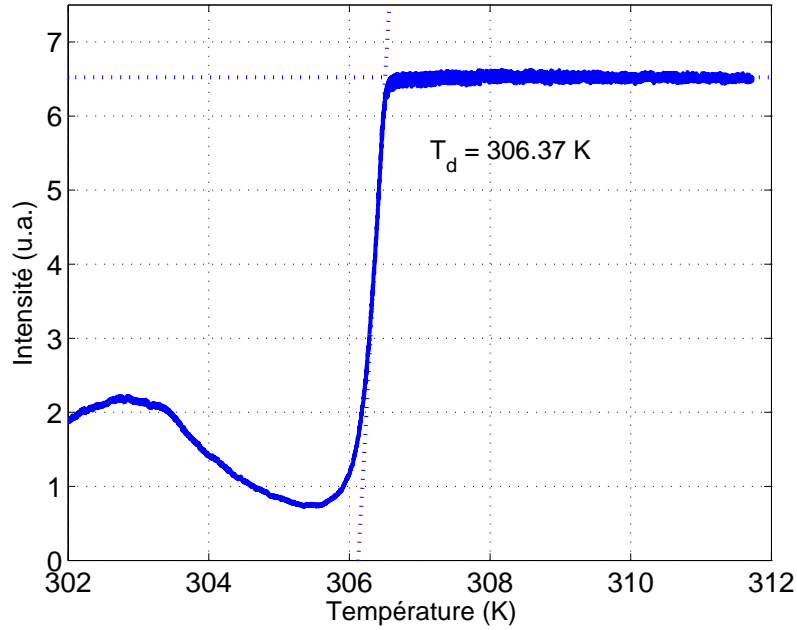


FIGURE 3.5 – Principe de la détermination de la température de transition : croisement de la valeur du plateau avec l’ajustement linéaire de la décroissance des points situés entre 5 et 15% de diminution d’intensité lumineuse. Fraction volumique : 12.6% en PMMA, rampe 0.01 K/min

dépend de T_c , de M la masse molaire du polymère et de β mais pas de ψ ni de T ⁸. Cette équation est obtenue à partir de la théorie de Flory-Huggins [12] et d’un développement de l’énergie libre de type Landau [72]. Cela semble plus pertinent pour les transitions de phase polymère/solvant qui sont a priori disymétriques. Cela dit, on ne peut pas avec nos données ajuster de façon raisonnable la courbe de coexistence avec le modèle assymétrique car cela implique d’avoir 4 paramètres libres T_c , ψ_c , R_c et $C(T_c)$ ce qui est trop au vu du peu de nombre de points disponibles. On ajuste alors simplement par la parabole les points correspondant aux 3 rampes ou aux 2 rampes les plus lentes. Les résultats pour les coordonnées du point critique sont résumés dans le tableau suivant :

méthode	ψ_c	T_c
parabolique 3 rampes plus lentes	12.6 %	33.31 °C
parabolique 2 rampes plus lentes	12.9 %	33.31 °C

Ces résultats sont à comparer aux travaux de Xia et *al.* [63]. En effet, ils ont montré que sur leurs données :

$$\psi_c = (6.80 \pm 0.08)M^{-0.37 \pm 0.01} \quad (3.2)$$

8. Dans l’article cité [63], ils utilisent l’expression de $\Delta\psi = \psi^+ - \psi^- \propto (-\epsilon)^\beta$ mais expérimentalement, nous n’avons pas assez de points pour utiliser cette méthode, c’est pourquoi à partir des données de l’article et de la référence [72], on recalcule la forme de la courbe de coexistence 3.1.

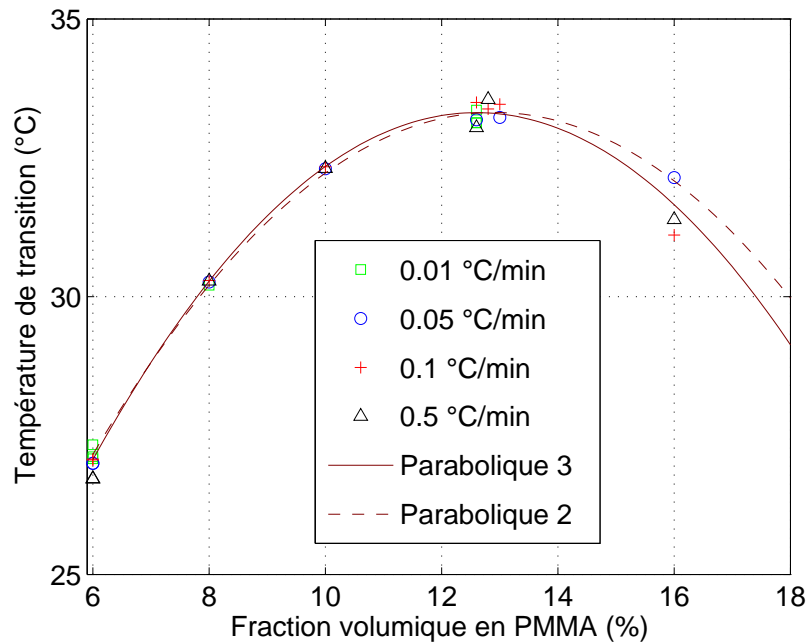


FIGURE 3.6 – Courbe de coexistence PMMA/octanone mesurée expérimentalement par turbidité. En marron, on a l’ajustement parabolique des points sur les trois ou deux rampes les plus lentes 3.1.

ce qui donne pour notre masse moléculaire une valeur extrapolée de $\psi_c^{ext} = 11.9\% \pm 1.5\%$. Pour les deux vitesses de rampe, on est dans la bonne gamme. On retiendra les valeurs suivantes, ie 12.8 % et 33.3 °C.

3.2.3 Le mélange eau/C12E5

On effectue le même genre de mesures sur le mélange C12E5/eau. Rappelons que ce mélange est homogène à basse température et démixé à haute température. De ce qu’on a appris précédemment avec le mélange PMMA/octanone, on voit qu’il faut faire des rampes de température croissantes.

Figure 3.8, on a tracé l’intensité du laser en fonction de la température à deux vitesses de rampes différentes. On voit que le comportement est très similaire pour chacune des courbes, et que l’intensité lumineuse diminue de façon bien plus soudaine que pour le mélange PMMA/octanone. Cette différence provient probablement du fait que le mélange C12E5 est beaucoup moins visqueux que le mélange PMMA/octanone. Pour déterminer la température de transition, ici, le plus judicieux est de prendre la méthode qui consiste à déterminer la température à partir de laquelle l’intensité lumineuse a diminué de 5 %. En revanche, on voit un décalage de la température de transition vers les basses températures quand on répète les rampes. Ce décalage est systématique. Si c’était une simple fuite dans la cellule qui changerait la concentration dans la cellule, l’effet ne serait pas le même au dessus et en dessous de la concentration critique. Ce décalage peut être dû aux bactéries qui poussent dans le milieu. En effet, ce mélange est constitué essentiellement d’eau et après quelques jours, on voit des bactéries sous microscope. Cela peut aussi venir du fait que le milieu ne se remélange pas assez bien à 25 °C, température à laquelle on le laisse

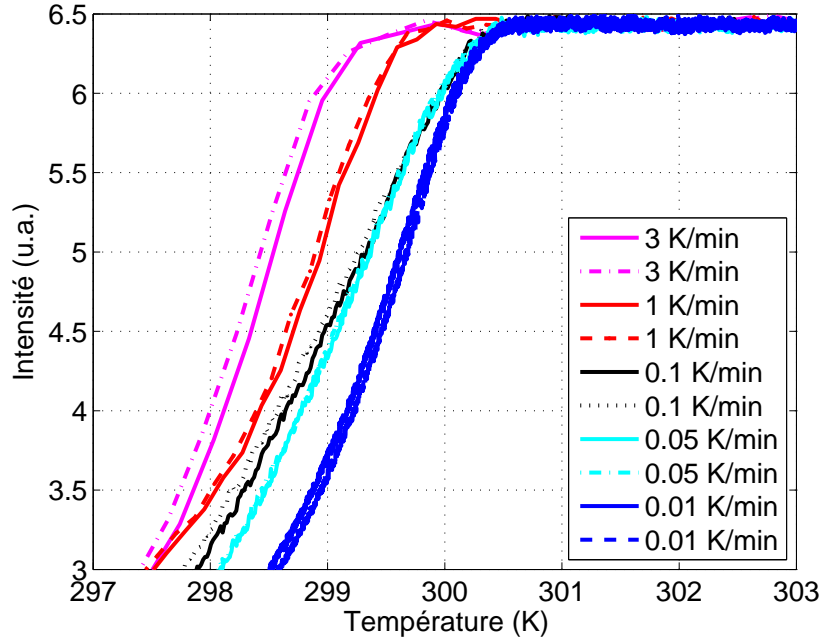


FIGURE 3.7 – Intensité du laser transmise lors de rampes de températures descendantes (indiquées par les flèches) effectuées sur un mélange PMMA/octanone à une fraction volumique de PMMA de 6 %. On remarque une augmentation de la température de transition lorsqu'on diminue la vitesse de la rampe de température. En revanche, à une même vitesse de rampe, les températures de transitions sont remarquablement identiques.

pourant pendant 4h. Enfin, les micelles pourraient s'abîmer en présence du laser, dans ce cas, on a un vieillissement de la température de transition. Dans l'avenir, pour manipuler ce mélange, il faudra faire attention à travailler également en conditions stériles et si possible ne jamais traverser la transition.

Néanmoins, on peut tracer figure 3.9 pour toutes les concentrations que l'on a préparées, la température de transition mesurée sur la première rampe à 0.1 °C/min. On prend comme barre d'erreur la différence entre la première et la deuxième rampe de température. On observe effectivement une courbe de coexistence avec un point critique. Au vu des barres d'erreur, on n'aura pas une valeur précise des coordonnées du point critique. L'ajustement parabolique donne $\psi_{cm}^p = 1.72\% \pm 0.5\%$ et $T_{cm}^p = 30.6^\circ\text{C} \pm 0.3^\circ\text{C}$. Ces résultats sont à comparer aux valeurs de la référence $\psi_{cm}^{ref} = 1.20\% \pm 0.04\%$ et $T_{cm}^{ref} = 31.91^\circ\text{C}$. Sur ce mélange, l'ajustement parabolique ne semble néanmoins pas très adapté car mêmes sur ces quelques points, on voit que la courbe de coexistence est très asymétrique. D'après la référence [61], des expériences avec bien plus de points que les nôtres ont montré que la courbe de coexistence suivait un modèle similaire à celui précédemment exprimé équation 3.1 avec un exposant $\beta \approx 0.25$:

$$T = T_c + (|\tilde{\psi} - \tilde{\psi}_c|)^{1/0.25} C'(\psi_c). \quad (3.3)$$

Pour les mêmes raisons que précédemment, il n'est pas raisonnable de faire l'ajustement de nos données avec cette équation.

D'après la courbe de coexistence, on peut tout de même conclure que notre mélange tel qu'on le prépare a bien un comportement critique. On sait maintenant comment ma-

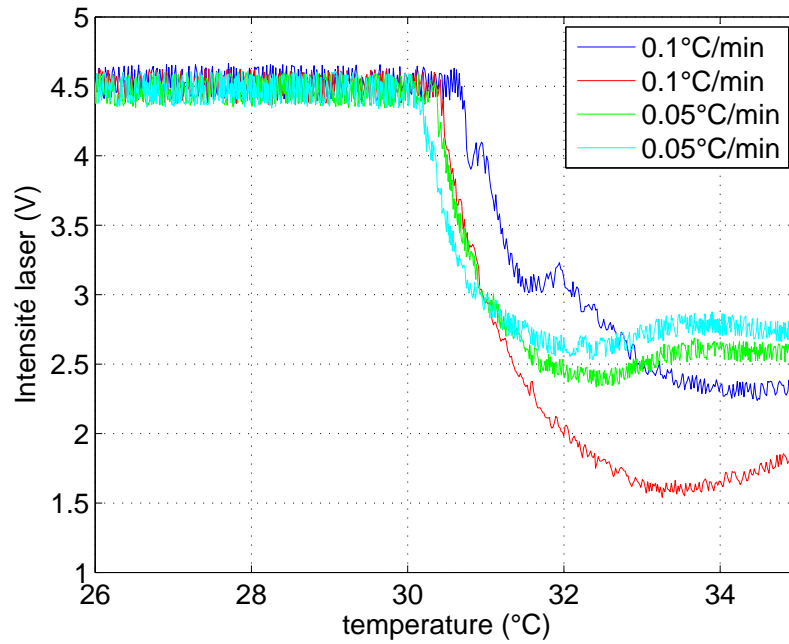


FIGURE 3.8 – Rampes de température enregistré chronologiquement dans l’ordre donné par la légende pour une concentration massique de 1.6 % en C12E5. Les transitions sont très soudaines, mais on observe une diminution systématique de la température de transition au fur et à mesure des rampes.

nipuler le produit. Néanmoins la précision de nos mesures ne permet pas de définir plus précisément les coordonnées du point critique tel que cela a été fait dans la référence [61], mais les résultats restent compatibles en ce qui concerne la concentration critique. Pour la température critique, comme sa valeur est très sensible à la pureté du mélange, l’écart entre nos mesures et la référence n’est pas surprenant (voir la note 33 de l’article [64]). Enfin, le gros avantage de ce mélange est qu’il présente une courbe plate autour du point critique. Cela signifie que la région critique est grande. De ce fait, on peut se tromper un peu sur la concentration critique sans trop de conséquences pour les expériences.

3.3 Caractérisation des mélanges par diffusion statique de la lumière (SLS)

3.3.1 Principe de la SLS

Le but de l’expérience de diffusion de la lumière statique est pour nous de mesurer la longueur de corrélation ξ de notre mélange binaire. Pour cela, on envoie un faisceau laser dans l’échantillon et on mesure l’intensité diffusée à chaque angle. Cela nous donne accès à la longueur de corrélation ξ car près du point critique, l’intensité de la lumière diffusée dépend des corrélations de fluctuations d’indice optique. Dans l’hypothèse de la diffusion simple, le modèle d’Orstein, Zernike, Fisher [73],[74], [75], [76] permet d’exprimer la lumière diffusée de la façon suivante :

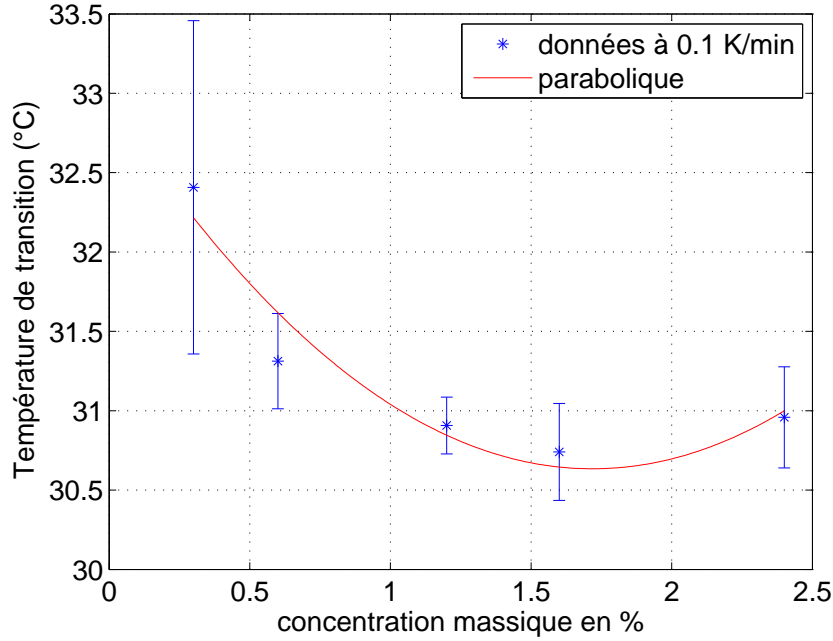


FIGURE 3.9 – Courbe de coexistence en fraction massique du mélange C12E5/eau réalisée à partir de rampes de températures à 0.1 °C/min. La barre d'erreur correspond à la différence entre la température de transition de la première et de la deuxième rampe de température.

$$I(q, T) = \frac{I_0(T)}{(1 + q^2 \xi(T)^2)^{1-\eta/2}} \quad (3.4)$$

où q est le vecteur d'onde, et est égal à $q = \frac{n4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda}$, où n est l'indice du milieu et λ la longueur d'onde du laser utilisé. θ est l'angle de diffusion, $I_0 = A_1 \chi$ est l'intensité de la lumière transmise à $\theta = 0$. A_1 ne dépend pas de la température mais peut contenir les fluctuations d'intensité du laser. χ est la compressibilité osmotique isotherme qui suit la loi d'échelle :

$$\chi(q, T) = \chi_0 \epsilon^{-\gamma} \quad (3.5)$$

Dans le modèle d'Ising 3D, η est un petit facteur de correction également donné par la relation d'échelle :

$$\gamma = (2 - \eta)\nu. \quad (3.6)$$

3.3.2 Montage expérimentale de la SLS

L'expérience de diffusion de la lumière déjà montée au laboratoire utilise un spectromètre *Malvern Autosizer 47000* avec un laser vert de longueur d'onde 532 nm. On laisse le laser se stabiliser pendant plus d'une heure avant de commencer les mesures. On place le mélange à la concentration critique dans une cellule en verre cylindrique de diamètre 22.3 mm. Puis la cellule est immergée dans un bain de décaline qui permet à la fois d'adapter les indices optiques et de stabiliser la température. Le bain de décaline est entouré d'une circulation d'eau connectée à un bain thermostaté. La stabilité de température avoisine les 0.2 K. La température est mesurée dans le bain de décaline et calibrée à partir de la sonde Pt100 *AOIP* de référence. La température est fixée par paliers. A chaque palier, on attend

d'abord 40 minutes avant de commencer les acquisitions. L'intensité diffusée $I_{meas}(q, T)$ est alors mesurée en fonction de l'angle de diffusion θ pour des angles entre 15° et 150° . Puis on change doucement la température pour atteindre le palier suivant.

3.3.3 Corrections des données

Pour avoir de bons résultats, on ne peut pas se contenter de mesurer $I_{meas}(q, T)$ pour obtenir le comportement d'Ornstein-Zernike. Il faut corriger les données de plusieurs contributions. L'intensité $I_{meas}(q, T)$ est déjà corrigée du terme en volume en $\sin(\theta)$ dû à la variation du volume sondé en fonction de l'angle θ du détecteur [77], mais les données doivent également être corrigées en raison :

- du bruit de fond
- des aberrations géométriques
- de l'atténuation due à la turbidité
- des poussières et défauts optiques

La procédure d'analyse est celle suivie par [57] et [78]. On commence par soustraire le bruit de fond I_b mesuré avec le laser coupé à chaque fois qu'on fait une mesure d'intensité. Pour supprimer les aberrations géométriques du spectromètre, on mesure l'intensité diffusée par du toluène à 298 K dont le facteur de structure doit être plat sur la gamme de vecteurs d'onde qu'on utilise. Comme les données sont un peu bruitées car très proches du seuil de détection, on en fait un ajustement linéaire en fonction de q qu'on appelle $I_{tol}^{fit}(q)$. On obtient alors :

$$I_{corr}(q, T) = \frac{I_{meas}(q, T) - I_b}{I_{tol}^{fit}(q) - I_b} \quad (3.7)$$

De façon à corriger nos données de l'atténuation du faisceau quand il traverse le milieu (ou auto-absorption), on ne peut pas utiliser les données précédentes de turbidité car elles dépendent de la longueur d'onde de la lumière incidente. Pour faire ces mesures proprement, il faut utiliser non pas une cellule cylindrique car on ne sait jamais si on coupe vraiment la cellule sur son diamètre mais une cellule carrée de $l = 10$ mm de côté, remplie avec le même milieu. On mesure la lumière transmise I_t à vecteur d'onde nul avec un puissance-mètre *Thorlabs PM100D* en suivant les mêmes pas de température que ceux utilisés en diffusion statique. La puissance mesurée varie de $50 \mu\text{W}$ à $T_H = 319$ K à quelques μW à 0.1 K du point critique. On normalise toutes les intensités par rapport à la plus haute température et on les ajuste en utilisant une fonction exponentielle qui semble bien décrire les données (voir figure 3.10) :

$$\frac{I_t(T)}{I_t(T_H)} = A_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{T - T_0}{\Delta T}\right) \right) \quad (3.8)$$

où $A_0 = 0.94$, $T_0 = 306.94$ K et $\Delta T = 0.41$ K. C'est un modèle phénoménologique qui correspond à nos données. A partir de cet ajustement, on peut calculer la turbidité $\tau(T)$:

$$\tau(T) = -\frac{\ln(I_t(T)/I_t(T_H))}{l} \quad (3.9)$$

où l est l'épaisseur de la cellule carrée. Il suffit ensuite de multiplier l'intensité mesurée par le coefficient $\exp(\tau(T)D)$ pour compenser l'atténuation due à l'auto-absorption dans la cellule cylindrique de diamètre D . A noter que ce type de correction ne fonctionne que dans le cas de diffusion simple. En raison de l'opalescence critique de notre milieu qui devient très turbide, cette correction ne fonctionne que pour $T - T_c > 0.4$ K. Les corrections de la diffusion multiples sont bien plus délicates et on n'en tiendra pas compte ici. Enfin,

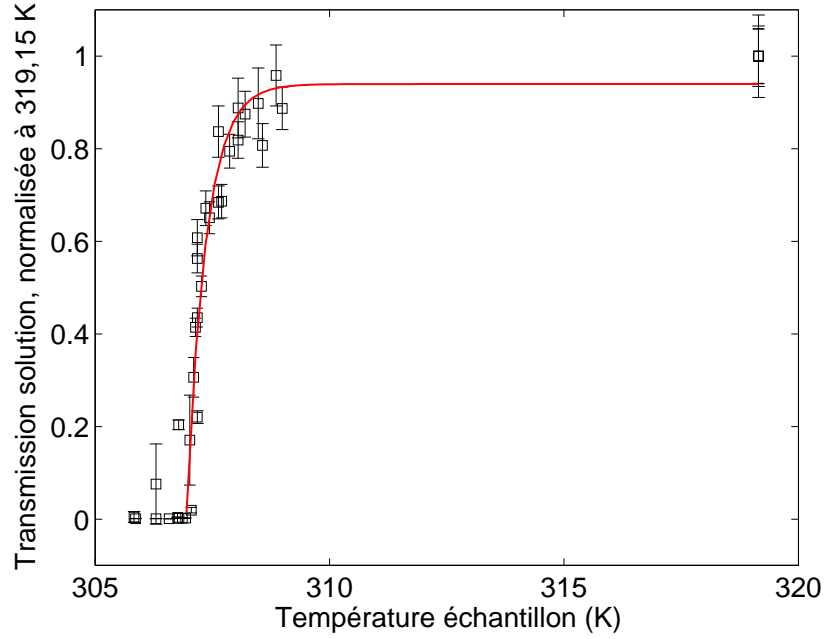


FIGURE 3.10 – Turbidité mesurée dans une cellule carré pour un mélange PMMA/octanone à 12.8% en PMMA. L’ajustement utilise un modèle phénoménologique décrit par l’équation 3.8.

on corrige également les contributions dues aux poussières et défauts sur les parois en soustrayant l’intensité à haute température. On obtient alors l’intensité $I(q, T)$:

$$I(q, T) = I_{corr}(q, T) \exp(\tau(T)D) - I_{corr}(q, T_H). \quad (3.10)$$

C’est bien cette intensité $I(q, T)$ qui sera utilisée et tracée et qui suivra le comportement d’Orstein-Zernike de l’équation 3.11.

3.3.4 Résultats sur le mélange PMMA/octanone

Nous utilisons cette procédure sur le mélange PMMA/octanone préparé à 12.8% en volume. D’après le modèle d’Orstein-Zernike, en négligeant le coefficient η , on peut modéliser l’inverse de l’intensité diffusée $I(q, T)^{-1}$ par une fonction affine du vecteur d’onde au carré q^2 :

$$I(q, T)^{-1} = I_0(T)^{-1} (1 + q^2 \xi(T)^2). \quad (3.11)$$

La figure 3.11 montre l’évolution de I^{-1} en fonction de q^2 pour des températures variant entre 308.2 K et 306.8 K. Elles sont quasi linéaires excepté aux petits vecteurs d’ondes pour lesquels la diffusion est alors dominée par les effets de diffusion multiple. Un ajustement linéaire de ces données à partir de $q^2 = 0.27 \text{ nm}^{-2}$ nous permet d’obtenir les valeurs de I_0 et ξ pour chaque température.

On trace figure 3.12 la valeur $\xi^{-1/\nu}$ en fonction de la température avec $\nu = 0.63$. Comme $\xi = \xi_0 ((T - T_c)/T_c)^{-\nu}$, cette valeur doit dépendre linéairement de la température et nous donner la valeur de la température de transition T_c précisément. C’est ce qu’on observe expérimentalement et un ajustement linéaire de ces points donne $\xi_0 = 0.96 \text{ nm} \pm 0.02 \text{ nm}$

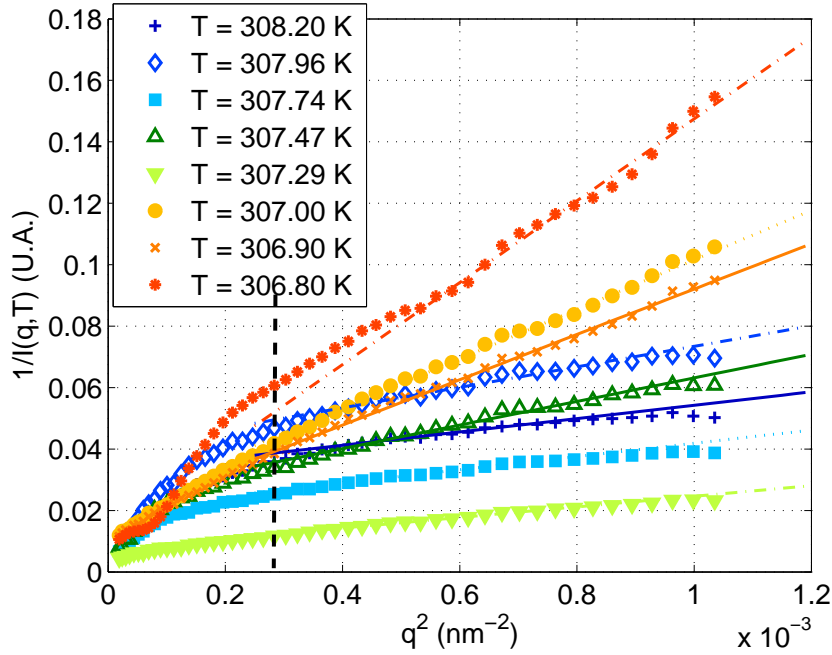


FIGURE 3.11 – Figure d’Ornstein-Zernike de l’inverse de l’intensité diffusé en fonction de q^2 . Tous les corrections sont faites excepté pour la diffusion multiple. Les points sont nos données expérimentales, les lignes sont les ajustements à partir de la ligne tracée en pointillé.

et $T_c = 306.58 \text{ K} \pm 0.04 \text{ K}$. On peut également vérifier le comportement en puissance de ν en traçant figure 3.13 ξ en fonction de ϵ avec des axes logarithmiques. Les points semblent bien alignés et un ajustement laissant ν comme paramètre libre donne $\nu = 0.60 \pm 0.03$ et $\xi_0 = 1.1 \text{ nm} \pm 0.2 \text{ nm}$ ce qui est tout à fait raisonnable. Nous connaissons maintenant la dépendance de la longueur de corrélation de la composition du mélange en fonction de la température. La connaissance de cette dépendance est essentielle pour estimer précisément les effets type diffusion biaisée et force de Casimir à l’approche du point critique.

Afin de se convaincre définitivement que nos données d’intensité ont bien un comportement en loi d’échelle à l’approche du point critique, on a tracé l’intensité réduite $I(q, T)/I_0(T)$ en fonction de $q\epsilon^{-\nu}$ figure 3.14. Comme attendu elles se superposent bien dans notre gamme de température et de vecteur d’onde sur le modèle réduit donné par l’équation 3.4. Nous avons maintenant la confirmation que le mélange binaire PMMA/octanone présente un point critique dont nous connaissons non seulement les coordonnées mais surtout le comportement des longueurs de corrélation à l’approche du point critique de façon plus fiable que de simples mesures de turbidité [63].

Des mesures similaires sur le mélange eau/micelle sont prévues dans un futur proche même si ce mélange est bien mieux caractérisé dans la littérature. Une fois que la technique sera rodée au laboratoire et en attente de l’installation du nouveau spectromètre en remplacement de celui qui nous a permis de faire les mesures et qui est maintenant défectueux, il sera plus simple de vérifier ces valeurs sur notre mélange spécifique. Ces expériences ont de plus été essentielles pour apprendre à manipuler les mélanges binaires que nous utilisons, et retrouver les caractéristiques données dans la littérature était la meilleure façon de tester les protocoles de préparation.

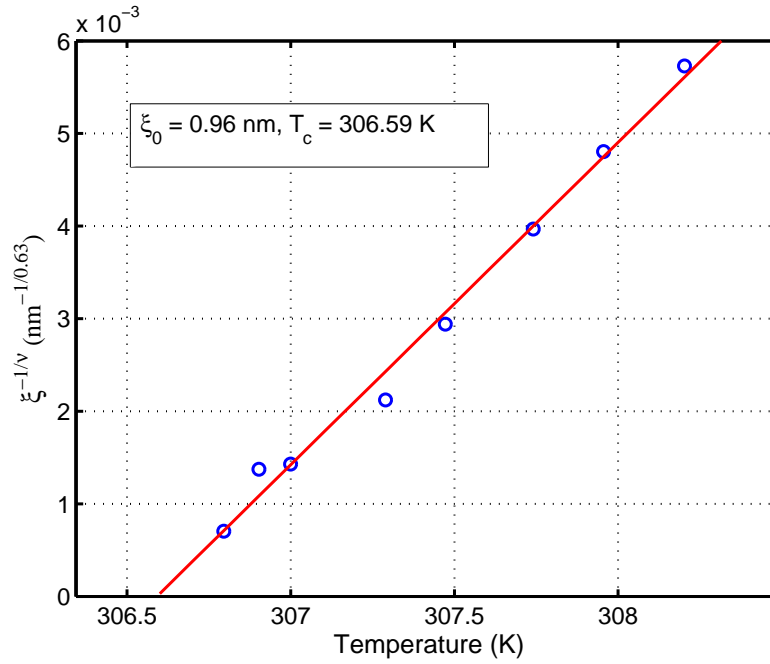


FIGURE 3.12 – Longueur de corrélation ξ en fonction de la température dans le mélange PMMA/octanone à 12.8% en volume de PMMA. L'ajustement linéaire avec $\nu = 0.63$ donne $\xi_0 = 0.96 \text{ nm} \pm 0.02 \text{ nm}$ et $T_c = 306.58 \text{ K} \pm 0.04 \text{ K}$.

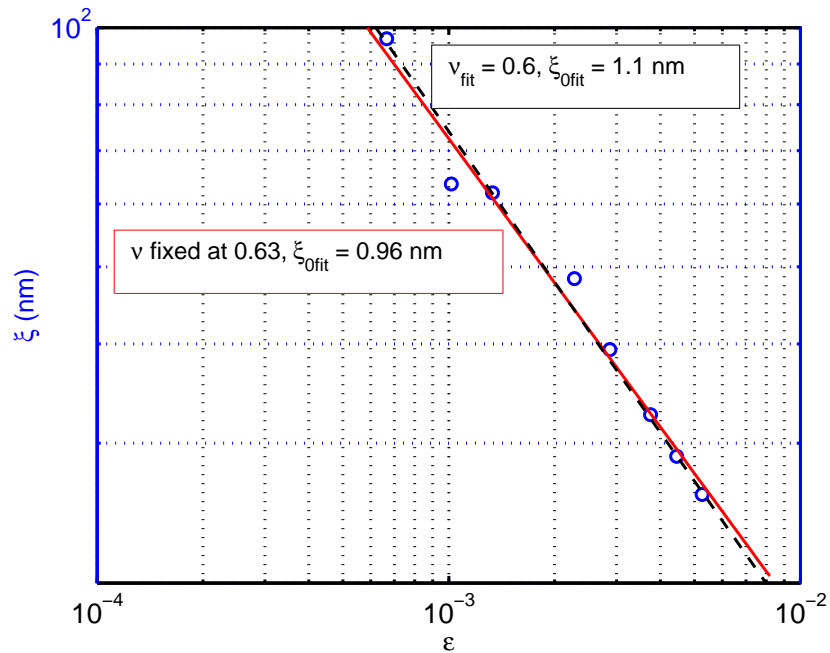


FIGURE 3.13 – Longueur de corrélation ξ en fonction de la température réduite ϵ . La ligne en traits plein est l'ajustement avec ν fixé à 0.63 et l'ajustement en traits pointillés est l'ajustement avec ν laissé libre.

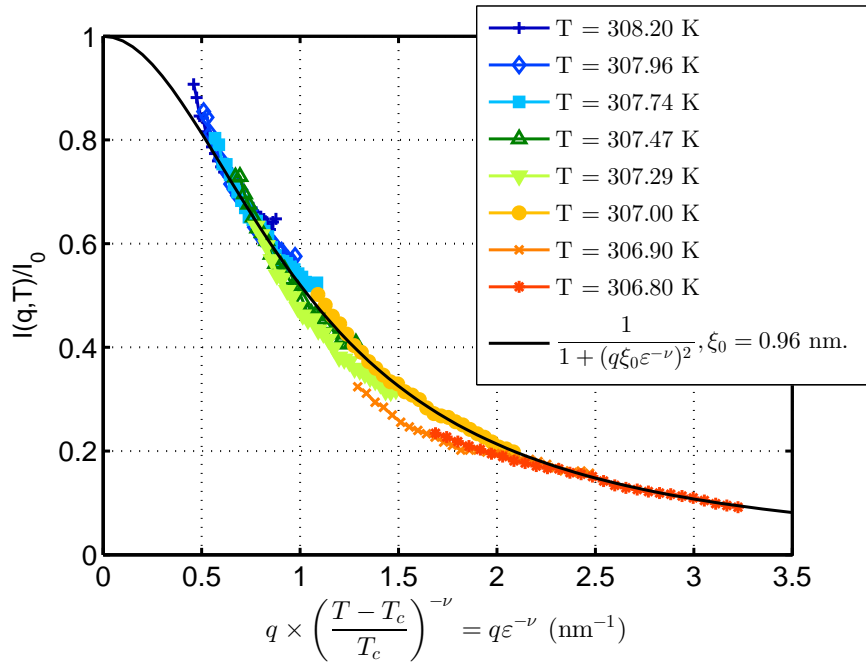


FIGURE 3.14 – Intensité diffusée normalisée $I(q, T)/I_0(T)$ en fonction de $q\epsilon^{-\nu}$ dans un mélange PMMA/octanone à 12.8% en volume de PMMA pour plusieurs températures. En noir est superposée la courbe théorique avec les valeurs trouvées lors de l'ajustement de la figure 3.13 avec $\nu = 0.63$.

Montage experimental de la pince optique

Dans ce chapitre, je présenterai le montage expérimental qui permet de piéger grâce à une pince optique des billes dans une cellule dont la température est contrôlée à la dizaine de mK près. Je montrerai également une transition de phase dans le mélange PMMA/octanone induite par le laser.

4.1 Les pinces optiques

4.1.1 Principe du piégeage

Le principe de la pince optique, tentée pour la première fois en 1970 par Ashkin ([79]) et réalisée en 1986 [80] est de profiter de la force de pression de radiation de la lumière pour piéger un objet diélectrique d'une taille micrométrique. Cette pression de radiation est due au flux de photons arrivant sur une surface qui lui transfère alors son impulsion. Dans le cas particulier d'un éclairage avec un laser fortement focalisé, on peut séparer deux contributions de la pression de radiation.

La première et la plus évidente agit dans la direction de propagation du faisceau laser. Elle a tendance à pousser les objets dans cette direction, quel que soit la nature diélectrique de l'objet en question - il peut même être opaque. En revanche, son intensité dépend du coefficient de réflexion \mathcal{R} de l'objet. L'expression de cette force axiale est donnée par :

$$F_{axiale} = 2ISR/c \quad (4.1)$$

où I est l'intensité de la lumière, S la section efficace éclairée et c la vitesse de la lumière. Pour un faisceau laser de puissance 100 mW focalisé sur $1 \mu\text{m}^2$ ¹, poussant un objet parfaitement réfléchissant ($\mathcal{R} = 1$) de surface $S = 1 \mu\text{m}^2$, on a $F \approx 10^{-9}$ N. C'est tout petit. Mais le poids d'un objet de taille caractéristique $1 \mu\text{m}$ et de densité 1 est égale à 10^{-14} N. Encore plus petit ! Donc on peut facilement avec un laser focalisé repousser des objets de taille micrométrique. Cela dit, avec uniquement cette force de radiation, on ne piège pas l'objet, on ne fait que le pousser.

La deuxième contribution de la pression de radiation est due cette fois à la présence de gradients d'intensité dans les directions radiales et longitudinales du faisceau laser. Cette force n'apparaît que si l'objet piégé n'est pas opaque à la longueur d'onde du laser utilisée. Dans le cas d'un objet piégé plus grand que la longueur d'onde du faisceau laser, on

1. donc d'intensité $I = 100 \text{ mW} / 0.1 \mu\text{m}$

peut utiliser l'optique géométrique ([79]) pour comprendre l'origine de cette force. Prenons comme objet une bille sphérique d'indice optique $n_b = 1.5$, par exemple une bille de verre, plongée dans un milieu d'indice optique $n_m = 1.33$, par exemple de l'eau. Dans ce cas, on a $n_b > n_m$. Sur la figure 4.1, est représentée la bille plongée dans un gradient d'intensité lumineuse.

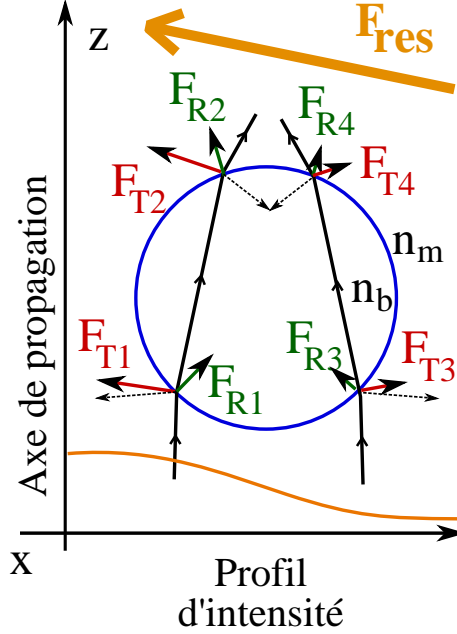


FIGURE 4.1 – Schéma d'une bille d'indice n_b , plongée dans un milieu d'indice $n_m < n_b$ et dans un gradient d'intensité lumineuse. Deux rayons lumineux sont tracés en noir, les forces dues aux changements d'impulsion des rayons transmis F_{Ti} $i = 1, 2$ en vert, et les forces dues aux changements d'impulsion des rayons réfléchis F_{Ri} $i = 1, 2$ en rouge. La longueur de ces vecteurs forces est proportionnelle à leur valeur. En sommant toutes ces forces, on a bien une résultante vers les gradients positifs dont la direction est désignée par une grande flèche. Schéma inspiré de [79].

Les rayons transmis sont tracés en trait noir et les rayons réfléchis en pointillés. A chaque traversée d'interface, il faut compenser le changement d'impulsion du photon, c'est la force de pression de radiation résultante. Traçons les forces dues aux rayons transmis en vert et celles dues rayons réfléchis en rouge. La longueur de ces vecteurs est proportionnelle à l'intensité de la force résultante. On voit bien sûr la composante longitudinale de la pression de radiation qui a tendance à repousser la bille dans la direction du faisceau comme expliqué au paragraphe précédent. Mais on voit surtout une résultante des forces non nulle dans la direction des gradients d'intensité croissants. Dans le cas d'un faisceau laser fortement focalisé, *i.e.* quand le col du faisceau du laser (waist en anglais) est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du laser, le gradient d'intensité devient très important dans la direction de propagation. A tel point que la résultante longitudinale de la force devient négative lorsque la bille est située au delà du point de focalisation du faisceau (voir figure 4.2).

Il y a donc bien attraction de la bille vers le point de focalisation, *i.e.* vers les forts gradients. Le rapport de la force de diffusion² qui pousse la bille dans la direction du

2. Cette force est souvent appelée force de radiation, mais si on considère que la force de radiation est

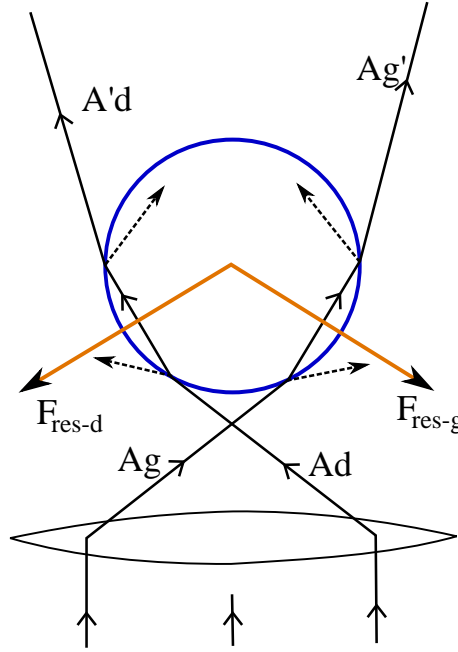


FIGURE 4.2 – Schéma d’une bille d’indice n_b , plongée dans un milieu d’indice $n_m < n_b$ au delà du point de focalisation d’un laser fortement focalisé. Les rayons lumineux sont tracés en noir et les forces résultantes $F_{\text{res-g}}$ et $F_{\text{res-d}}$ causées par les rayons respectivement gauche et droite en orange. Dans ce cas, la composante longitudinale de la force pointe dans la direction opposée à la propagation. Schéma inspiré de [80].

faisceau laser et de la force gradient qui pousse la bille dans la direction des gradients les plus forts est donné par ([81]) :

$$\frac{F_{\text{diff}}}{F_{\text{gradient}}} = \frac{n_b^2}{n_m^2} - 1 = \alpha. \quad (4.2)$$

Dans le cas d’une bille en verre comme dans l’exemple cité, ce rapport vaut $\alpha = 0.27$. Le puits est bien stable et la bille est piégée un peu en aval de son point de focalisation, au point où la force gradient compense la force de diffusion. De plus on se place dans le cas favorable pour lequel le laser pointe vers le haut. Donc le poids de la bille favorise également le piégeage si la bille est dense comme le verre. Néanmoins, ceci n’est vrai qu’avec un laser focalisé à la limite de diffraction. Il est donc nécessaire d’avoir un objectif à grande ouverture numérique. Ceux-ci sont de fait, des objectifs de contact à immersion.

4.1.2 Description de la pince optique

Les pinces optiques utilisées ont été réalisées au laboratoire par Artem Petrosyan [82]. Le schéma de principe est dessiné figure 4.3.

Un laser *Quantum Forte 700mW* de longueur d’onde 1064nm est alimenté par une alimentation LD3000 qui permet de moduler sa puissance voir figure 4.3. On travaille généralement à une puissance comprise entre 70 mW et 420 mW. Le laser passe par deux

celle qui résulte du changement d’impulsion du photon, alors la force gradient définie ensuite set aussi une force de radiation.

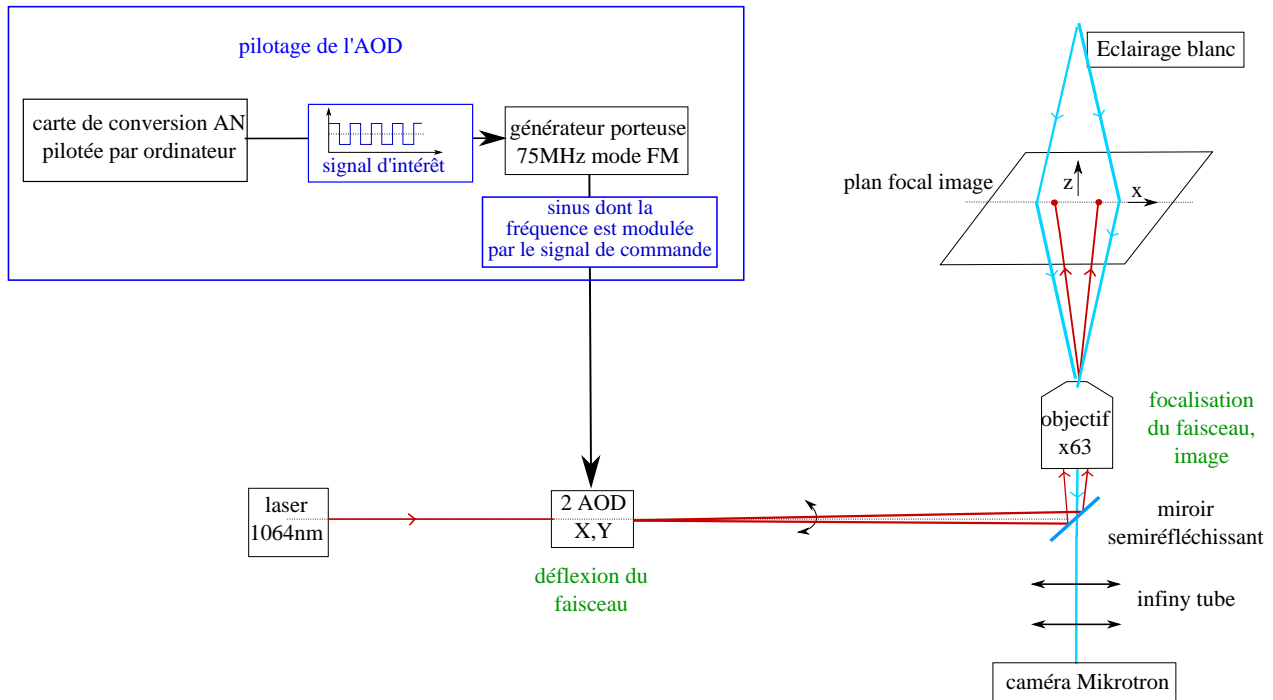


FIGURE 4.3 – Schéma de principe de la pince optique. La position du laser est pilotée par deux déflecteurs acousto-optiques de direction orthogonale dont la position est pilotée par des variations de fréquences autour de 75 MHz. Ici, le signal de contrôle est un carré à 10 kHz dans une direction. Cela revient à faire deux spots lasers qui clignotent à cette fréquence. Pour la bille, cela revient à un double puits.

déflecteurs acousto-optiques à 90° A.A. *Opto Electronic DTSXY-250 1064 nm* qui permettent de déplacer le faisceau dans le plan de l'objectif. Les déflecteurs sont commandés par un signal en tension fourni par des cartes de conversion numérique/analogiques NI. Ce signal en tension est transformé en un signal modulé en fréquence sur une porteuse à 75 MHz par un générateur de fonction *Tektronix AFG 3102*. Un atténuateur entre la carte et le modulateur en fréquence permet de diminuer le bruit électronique de la carte de conversion. Le faisceau laser est ensuite focalisé grâce à un objectif de microscope *Leica* à immersion de grossissement x63 et de grande ouverture numérique (N.A.=1.4).

4.1.3 Détection de la particule et résolution spatiale

Le milieu dans lequel les billes sont plongées est éclairé en lumière blanche et la lumière est collectée par le même objectif qui focalise le faisceau laser. Un miroir à 45° sous l'objectif permet d'envoyer cette lumière sur une caméra rapide *Mikrotron MC1310*. Devant la caméra est placé un ensemble de lentilles appelées infiny tube permettant de focaliser l'image sur les pixels récepteurs de la caméra. En bougeant légèrement la position de ces lentilles, on peut régler le point de focalisation, qui n'est pas forcément exactement le point de convergence du laser. Ceci permet entre autre de choisir l'aspect à la caméra de l'image de la bille. Ce réglage est crucial car la position de la bille est déterminé par un algorithme de suivi de particules basé sur la procédure de Daniel Blair et Eric Dufresne à partir des travaux de Crocker et Grier [83]. Cette procédure consiste à filtrer l'image, trouver le maximum de contraste puis calculer le barycentre des points éclairés dans une région

autour de ce maximum de contraste. La méthode de Blair et Dufresnes donne précisément la position de la bille puisque pour une bille de $2\mu\text{m}$ de diamètre, la tache de la bille fait environ une centaine de pixels sur la caméra donc on peut espérer avoir une précision de l'ordre d'un centième de pixel, c'est-à-dire de l'ordre du nm. On peut négliger la dérive lente entre la caméra et l'objectif qui est de l'ordre de 5 nm/h à température constante, voir figure 4.4. Un résumé de ces valeurs est donnée dans le tableau 4.2.2.

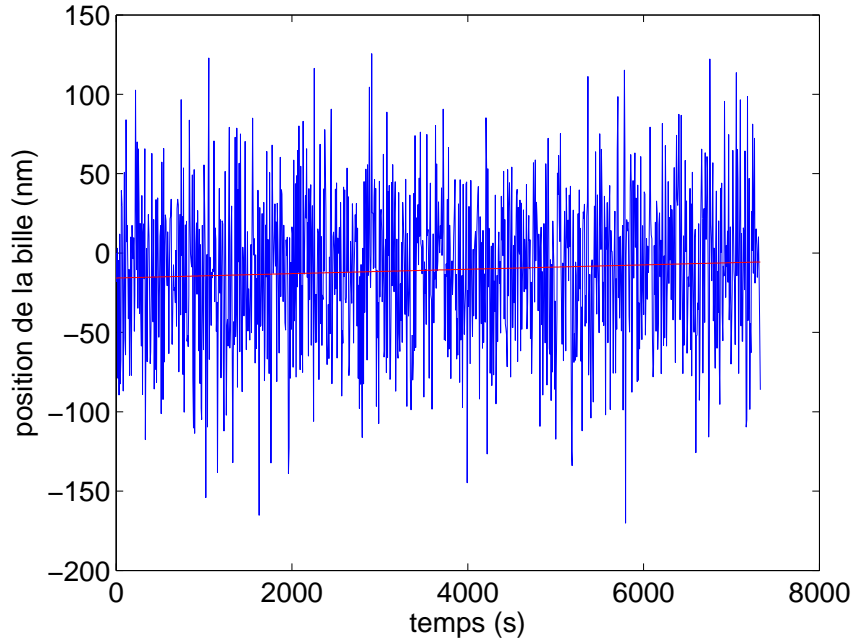


FIGURE 4.4 – Position d'une bille de verre de $5\mu\text{m}$ de diamètre piégée en fonction du temps à température fixée. Les fluctuations autour de la moyenne correspondent aux fluctuations browniennes de la bille dans le piège. La dérive de la moyenne correspond à la dérive mécanique de la position de l'objectif par rapport à la caméra.

4.2 La cellule et sa régulation de température

Un des enjeux majeur des expériences près du point critique d'une transition de phase est d'avoir une très bonne régulation en température. On a vu dans la partie de préparation des échantillons qu'il est illusoire de connaître à l'avance pour un milieu donné la température absolue de la transition à plus de 0.5°C . Mais ça ne veut pas dire qu'il suffit d'avoir une régulation de température à 0.5°C . On peut espérer que dans un milieu donné à un moment donné à un endroit dans la cellule, la température de transition va être bien définie. Il suffit alors de la mesurer in situ et la précision de la stabilisation d'une mesure à 5 mK prend alors tout son sens. Quand bien même on n'arriverait pas à mesurer parfaitement la température de transition du milieu dans le montage donné à 5 mK près, ce qui compte réellement c'est la distance relative en température de chacune des expériences par rapport à la température critique.

4.2.1 Géométrie et constituants de la cellule

La cellule de mesure circulaire est représentée figure 4.5.

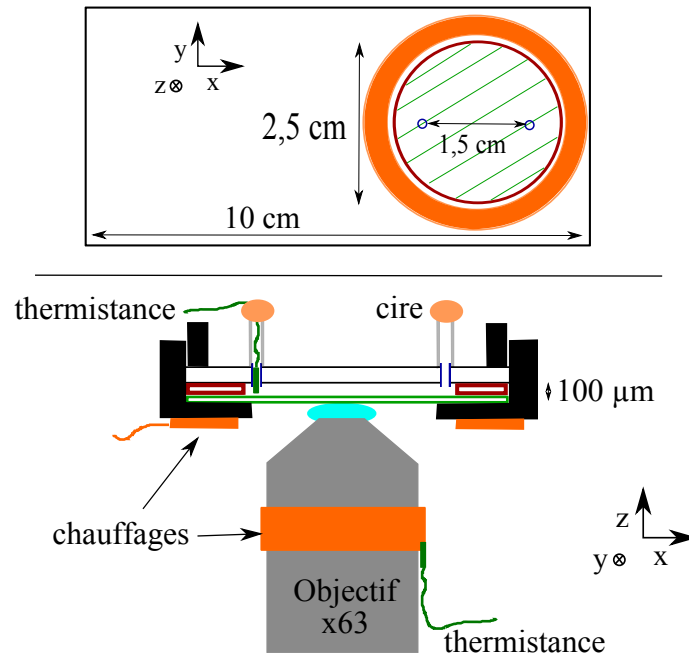


FIGURE 4.5 – Schéma de la cellule et du système de chauffage. La cellule proprement dite est encastrée dans une plaque métallique 10cmx5cm. Elle est constituée d'une lamelle de microscope de 150 μm d'épaisseur en vert, d'un espaceur en rouge et d'une lame en verre percée sur laquelle sont collés deux tubes en métal. Après remplissage, une thermistance est introduite dans un des tubes et les deux sont bouchés à la cire. Les deux chauffages régulés sur chacune des thermistances permettent d'éviter au maximum les gradients thermiques. Le chauffage par l'objectif se fait à travers l'huile d'immersion dessinée en bleu clair.

Le fond de la cellule est constitué d'une lamelle de microscope. Les parois sont faites avec un film de 100 μm d'épaisseur. Le tout est recouvert d'une lame de microscope circulaire dans laquelle on a percé deux trous et collé deux aiguilles de seringue à l'*Araldite*. Le tout est encastré dans une plaque d'aluminium et fixé sur une platine de translation dans les trois directions de l'espace. L'espaceur peut être un scotch double face, un film de PDMS polymérisé (*Gel Pak*) ou des lamelles de verre collées à la colle UV. L'inconvénient du PDMS est que les cellules sont moins hermétiques et qu'il ne supporte pas l'illumination aux UV. L'inconvénient du scotch et des lamelles de verre est qu'il est impossible de garder la même lamelle d'une expérience sur l'autre. En revanche, seules les lamelles de verre résistent à l'octanone. On utilise donc l'un ou l'autre selon les besoins de l'expérience. La cellule est fine pour deux raisons. La première est de diminuer la turbidité à l'approche de la transition afin de pouvoir continuer à piéger et à observer la bille. La deuxième est de minimiser les gradients de température dans la cellule. Il ne faudrait pas que le bas de la cellule transite avant le haut ou réciproquement. Les deux aiguilles sur le dessus permettent de remplir facilement la cellule. Après avoir rempli la cellule, on insère une sonde thermométrique dans l'une des aiguilles en prenant soin de laisser un peu d'air dans les tuyaux afin de ne pas mettre en contact la cire avec le milieu et d'avoir une chambre de dilatation lorsqu'on chauffe la cellule.

4.2.2 Contrôle de la température

Le chauffage de la cellule est réalisé au moyen d'une résistance *Minco* $80\ \Omega$ circulaire avec un trou pour avoir le chauffage le plus isotrope possible. Néanmoins l'objectif de microscope à immersion utilisé pour piéger le laser est en contact direct avec la cellule. Il représente donc une masse thermique importante. C'est pourquoi une deuxième résistance *Minco* $40\ \Omega$ a été rajouté autour de l'objectif afin de le maintenir à la même température que la cellule. Le métal de l'objectif étant un bon conducteur thermique, il transmet sa température au point de contact avec la cellule. A ces deux résistances chauffantes sont associées deux thermistances $10\ \text{k}\Omega$ calibrées avec la sonde de thermométrie Pt100 calibrée. L'une est plongée dans la cellule et l'autre est plaquée contre l'objectif de microscope. Elles sont chacune connectées en 2 fils à la régulation de température, la résistance des fils et des connections étant de $0.3\ \Omega$. La régulation de température est effectuée grâce à un appareil *Stanford Research Systems PTC 10*. L'unique sortie en puissance contrôle la résistance *Minco* de la cellule. Le chauffage de l'objectif est contrôlé par une sortie signal puis amplifiée au moyen d'un transistor alimenté 12V/1A.

L'ensemble du microscope avec pince optique est posé sur une table optique et placé dans une boîte en plexiglass où les quelques ouvertures sont recouvertes de mousse isolante afin d'isoler le montage des courants d'airs extérieurs. Les contours de la cellule sont aussi recouverts de mousse. Après avoir réglé les coefficients proportionnel, intégral et dérivé du contrôleur de température, on obtient une régulation de température stabilisée à 5 mK pour une température de 30°C à l'intérieur de la cellule.

Un changement de température entraîne une dérive de la cellule par rapport à l'objectif de microscope à cause des dilatations thermiques. La dérive verticale, mesurée à la vis micrométrique à partir de la réflexion du laser sur la surface du bas de la cellule, est de l'ordre de $0.5\ \mu\text{m}/^\circ\text{C}$. Si on se place suffisamment loin des surfaces de la cellule, elle ne devrait pas être dérangerante. Néanmoins, une dérive dans la direction z change la position du point de focalisation du laser, probablement en raison de la déformation de la lamelle de microscope. Cette dérive est estimée en mesurant l'écartement Δx de deux billes piégées dans un double puit dont on a fixé la tension de contrôle, pour plusieurs positions verticales z choisies figure 4.6. Cette dérive est de l'ordre de $1\ \text{nm}/\mu\text{m}$.

Résumé des caractéristiques du système d'expérimental :

position bille $2\ \mu\text{m}$	diamètre bille	dérive caméra/objectif
$\pm 1\ \text{nm}$	$\pm 0.5\ \mu\text{m}$	$\pm 5\ \text{nm/h}$
régulation T	dérive objectif/cellule (chauffage)	dérive distance 2 puits/position z
$\pm 5\ \text{mK}$	$\pm 0.5\ \mu\text{m}/^\circ\text{C}$	$\pm 1\ \text{nm}/\mu\text{m}$

4.2.3 Les billes

Les objets que nous piégeons sont des billes de silice produites par *Biovalley* de $1\ \mu\text{m}$ à $5\ \mu\text{m}$ de diamètre (précision $\pm 5\%$) pour leurs propriétés de stabilité vis à vis des solvants, notamment l'octanone. Elles sont également plus faciles à manipuler que les billes de latex aussi couramment utilisées dans le domaine des pinces optiques. Comme elles sont 3 fois plus denses que l'eau (et les solvants courants) elles tombent au fond de la cellule, on sait donc où les trouver. Elles sont naturellement légèrement chargées négativement tout comme le verre de la cellule donc elles ne se collent pas au fond de la cellule ni entre elles. La préparation du mélange binaire eau/C12E5 avec des billes se fait facilement puisque les billes de silice commerciales sont généralement dispersées dans de l'eau. Il faut sim-

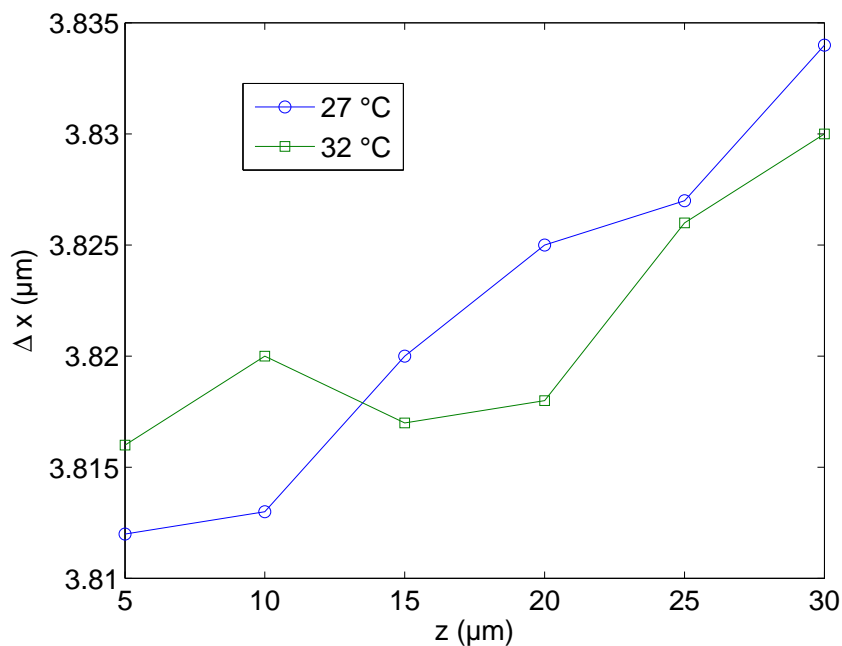


FIGURE 4.6 – Dérive de la distance entre deux billes piégées pour deux températures en fonction de la position verticale dans la cellule. Cette dérive montre que selon la position en z dans la cellule, l'écartement entre les deux faisceaux est légèrement modifié.

plement mélanger au vortex la solution 20 secondes pour suspendre de nouveau les billes de silice avant toute opération de dilution ou de remplissage de cellule. En revanche, la préparation du mélange binaire PMMA/octanone et billes est plus compliqué puisqu'il faut réussir à disperser convenablement les billes dans un nouveau solvant. Le plus simple est de partir de billes de silice sèches. On introduit 2 mg de billes dans 2 mL d'octanone. On passe le mélange 10 minutes au vortex puis 20 min au sonicateur. Si on ne dispose pas de billes sèches, on peut également les assécher en les centrifugeant. Les temps et les vitesses de centrifugation dépendent des billes choisies. Les protocoles sont disponibles chez le fournisseur Polysciences (<http://www.polysciences.com/SiteData/docs/Microparticuldbdc94c1bcbdf576/Microparticles%20Guide.pdf>).

4.3 Premiers tests dans les mélanges binaires : une oscillation inattendue

Avant d'essayer de piéger des billes, il convient de vérifier comment les mélanges binaires se comportent en présence du laser de piégeage [84]. Le laser peut être absorbé et donc chauffer localement la solution [85]. Il peut aussi exercer une pression de radiation sur les polymères ou micelles en solution et changer localement la concentration de la solution [86]. Enfin, le laser peut induire des déformations locales des interfaces quand le mélange est demixé [87],[88].

4.3.1 Observations expérimentales

On place une cellule d'environ $100\ \mu\text{m}$ d'épaisseur remplie d'un mélange de PMMA/octanone à 12.8 % en PMMA (proche de la composition critique) selon la procédure décrite dans le chapitre précédent. A température ambiante le mélange est démixé *i.e.* on peut voir des gouttes d'une phase dans l'autre. Ces gouttes coalescent progressivement mais sont globalement figées. On a donc bien deux phases : une phase riche en un composé sous forme de goutte et une phase riche en l'autre composé qui constitue le reste du milieu. Si on chauffe au-delà de la température de transition, les interfaces entre les gouttes disparaissent, le mélange prend un aspect homogène.

A température ambiante, si on se place à une puissance laser suffisamment élevée (supérieure à 70 mW), on peut observer l'apparition d'une goutte à l'emplacement du faisceau (voir images figure 4.7).

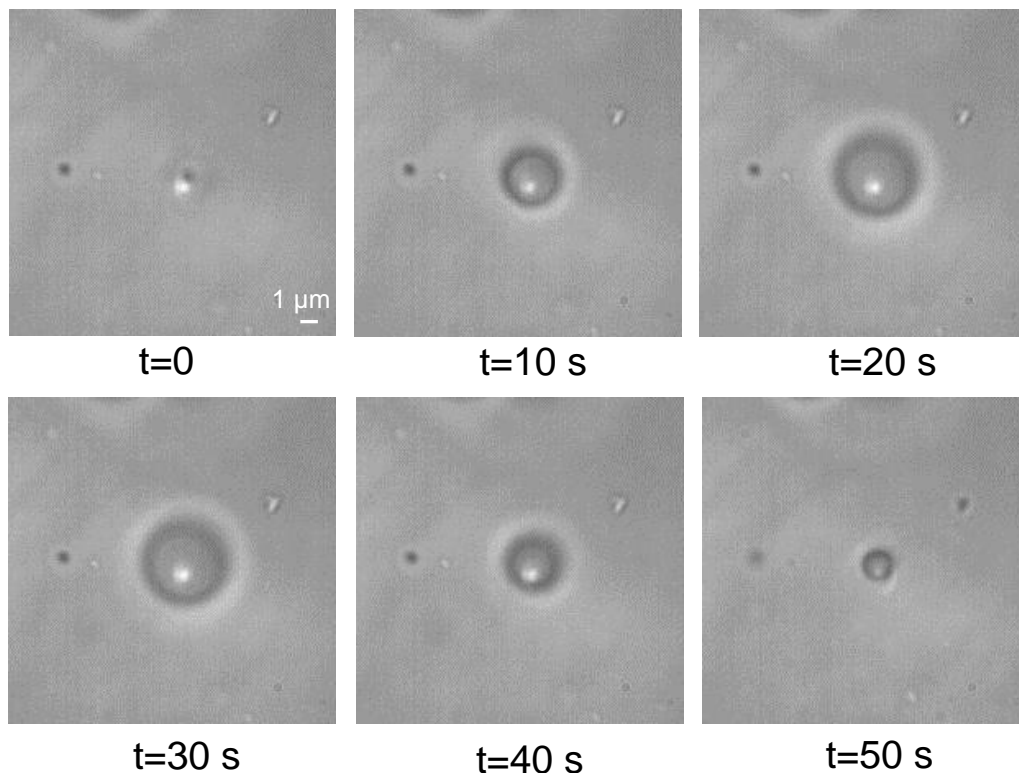


FIGURE 4.7 – Images prises sous objectif de microscope x63 à température ambiante $25\ ^\circ\text{C}$, toutes les dix secondes, d'une goutte riche en PMMA dans un mélange globalement à 12.8 % en PMMA, se formant sous l'action d'un laser à 130 mW. En haut à gauche de chaque image, on devine une interface. Il s'agit d'une autre goutte riche en PMMA qui existe en l'absence de laser puisque le mélange est dans la phase démixée. Le point brillant dans la goutte est une réflexion du laser.

Le diamètre de la goutte croît jusqu'à un diamètre maximal puis se met soudainement à décroître jusqu'à sa disparition. Dans les dernières secondes d'existence de la goutte, une ou deux autres gouttes vont se former légèrement à côté ou en dessous (voir figure 4.8), puis coalescer et enfin entamer un nouveau cycle de croissance/décroissance. Dans certains cas, il peut même arriver que la goutte ne disparaisse pas et se remette à croître. On peut obtenir ainsi une vingtaine d'oscillations au total. Le phénomène finit par s'arrêter pour

laisser un mélange avec des agrégats denses dans le fond de la cellule qui sont probablement du PMMA aggloméré.

Dans une cellule à 2% en PMMA, c'est-à-dire dans une solution non critique, le même phénomène d'oscillations de gouttes apparaît. De plus dans cette solution, les gouttes, moins nombreuses, sont plus mobiles en raison de la viscosité plus faible du mélange et on peut les piéger facilement avec le faisceau laser. Ceci nous donne une information importante : l'indice optique des gouttes est plus important que celui du milieu environnant. Or l'indice optique du PMMA est $n_{PMMA} = 1.49$ et celui de l'octanone $n_{octanone} = 1.415$. Donc la phase sous forme de goutte est celle qui est riche en PMMA.³

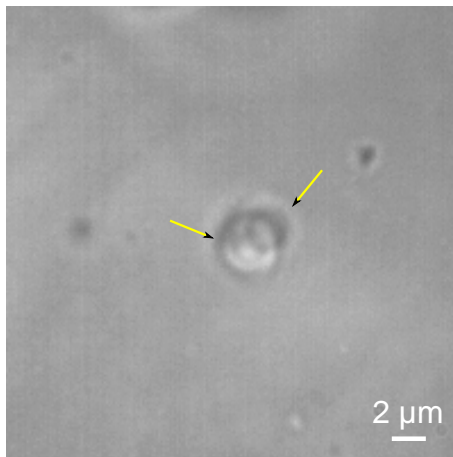


FIGURE 4.8 – Image prise sous microscope objectif x63 de deux gouttes riches en PMMA dans un mélange globalement à 12.8 % en PMMA sous l'action d'un laser à 130 mW au moment où deux gouttes se forment suite à la disparition d'une première. Au bout de quelques secondes, elles coalescent.

Plusieurs remarques à noter : ce phénomène d'oscillations n'apparaît que si le laser est à l'origine dans la phase pauvre en PMMA et à moins de $30\ \mu\text{m}$ d'une phase riche en PMMA. Les gouttes créées sont bien de même nature que celles préexistantes puisqu'on voit une fusion des interfaces quand l'une est trop proche de l'autre. Le volume des gouttes avoisinantes diminue pendant l'expérience. Ce phénomène est observé également loin de la concentration critique.

4.3.2 Caractérisation de la croissance et des oscillations

4.3.2.1 Au temps courts

Pour quantifier ce phénomène, on commence par faire une mesure de la vitesse de croissance des gouttes à l'amorçage en fonction de la puissance du laser dans un milieu à 12.8% en PMMA. On acquiert à la caméra à 20 images/s une série de gouttes créées par le laser. On mesure le temps Δt_d que met une goutte pour atteindre un certain diamètre d en observant visuellement la goutte à l'écran. On fera une étude plus détaillée par une analyse d'images systématique dans le paragraphe suivant mais pour les premiers instants de vie de la goutte, les fluctuations d'intensité au sein de la goutte en raison de la diffraction sont trop importantes pour faire une analyse automatique correcte. La vitesse d'amorçage est

3. Si on est à plus de 50% en volume de PMMA, ceci pourrait ne plus être vrai. Il semblerait tout de même que ça reste vrai dans le mélange qu'on utilise car les gouttes semblent être de même nature.

donnée par $v_{\text{amorçage}} = \frac{d}{\Delta t_d}$. On trace figure 4.9 $v_{\text{amorçage}}$ en fonction de la puissance du laser pour $d = 1.1 \mu\text{m}$ et $d = 2.8 \mu\text{m}$ et ceci pour plusieurs gouttes amorcées dans différents endroits de la cellule. En deçà de 70 mW, aucune goutte ne se forme. Au delà de 420 mW, la diffusion du laser dans la cellule devient trop importante pour faire une mesure correcte du diamètre de la goutte. On remarque que dans la gamme de puissance utilisée, la vitesse d'amorçage de la goutte est proportionnelle à l'intensité du laser : $p_{d=1.1} = 12.2 \mu\text{m/s/W}$ et $p_{d=2.8} = 9.4 \mu\text{m/s/W}$. En revanche, la vitesse de croissance décroît au fur et à mesure de la croissance de la goutte.

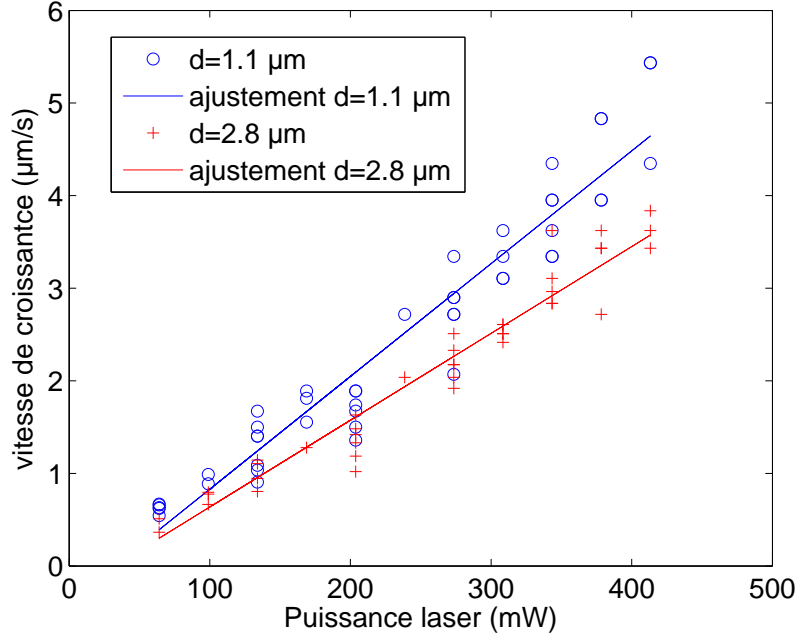


FIGURE 4.9 – Vitesse de croissance de la goutte dans les premiers instants calculée à partir du temps qu'il faut pour atteindre un diamètre d en fonction de la puissance du laser à sa sortie.

La question qui se pose maintenant est quelle est l'origine de cette transition de phase induite par le laser ? Cela ne peut pas être un effet simplement de chauffage local puisque la transition étudiée présente une phase homogène à haute température, voir schéma 4.12. Du coup, toute augmentation de température entraînerait une homogénéisation du milieu. En revanche, une augmentation locale de la température entraîne un gradient de température et donc la probable apparition de thermophorèse [89]. Des gradients de concentration des espèces vont se mettre en place le long des gradients de température et on observera une ségrégation partielle des espèces. Pour savoir si ça vient de la thermophorèse, il faut mesurer l'absorbance \mathcal{A} du mélange PMMA/octanone 12.8% à la longueur d'onde du laser utilisée. On mesure la transmittance à plus de $\mathcal{T}=96\%$ dans une cellule *Hellma* de $l=2$ mm d'épaisseur. Cela revient à majorer le coefficient d'extinction du mélange par $[\epsilon_{\text{PMMA}}] = 9 \text{ m}^{-1}$ [4]. On peut utiliser alors la formule 4.3 donnée dans ([85]) pour estimer l'augmentation de température ΔT due au laser dans notre mélange.

$$\Delta T = \frac{I_o * [\epsilon_{\text{PMMA}}]}{2\pi K} \left[\ln\left(\frac{2\pi h}{\lambda}\right) - 1 \right] \quad (4.3)$$

4. selon la formule de Beer-Lambert $\mathcal{A} = -\log \mathcal{T} = [\epsilon_{\text{PMMA}}]l$

où λ est la longueur d'onde du laser, I_0 est l'intensité du laser, h la distance au fond de la cellule, K la conductivité thermique du mélange. $K \approx 0.15 \text{ W/m/K}$ pour le PMMA et l'octanone. En notant que la puissance du laser perd environ 50% de sa valeur après la traversée de l'objectif, l'application numérique donne une augmentation de température de 1°C à 8°C selon la puissance du laser. Cette augmentation suffit donc à établir un gradient thermique permettant la mise en place d'un gradient de concentration par effet Soret.

Le deuxième effet pourrait être dû au piégeage du polymère par le laser. Le rayon de gyration du polymère est de l'ordre de $\xi_0 = 1 \text{ nm}$ et son indice optique autour de $n_{\text{PMMA}} = 1.49$. A cette échelle, *i.e.* pour des rayons inférieurs à 0.1λ l'approximation de l'optique géométrique pour décrire le piégeage n'est plus valable et il faut utiliser le modèle dipolaire et l'optique ondulatoire [90]. C'est le régime de Rayleigh. Dans ce régime, les forces de diffusion F_{diff} et gradient F_{grad} sont données par :

$$F_{\text{diff}} = \frac{I_0 128 \pi^5 r^6}{3 c \lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 n_m \quad (4.4)$$

$$F_{\text{grad}} = -\frac{2 \pi r^3}{c} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \nabla I_0 \quad (4.5)$$

où r est le rayon de la particule, on prendra ici $r = \xi_0$, c la vitesse de la lumière dans le vide et $m = n_b/n_m$. Une condition du piégeage est que le rapport $\mathcal{R} = |F_{\text{diff}}/F_{\text{grad}}| < 1$. Un calcul d'ordre de grandeur sur nos polymères de PMMA donne $\mathcal{R} \approx 10^{-8}$! Le puits est donc très stable vis à vis des particules de polymères. De plus, le phénomène apparaît dans des mélanges non critiques et loin de la température critique. C'est donc bien ξ_0 qui compte et non pas ξ . Mais ce n'est pas la seule condition de piégeage. Il faut aussi bien sûr que la force gradient soit grande devant l'agitation thermique de la particule. Pour cela, il faut que le facteur de Boltzmann $\exp(-U/k_B T) \ll 1$, où $U = \frac{2 \pi r^3}{c} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) I_0$ est le potentiel de la force gradient [80]. Dans notre cas, pour une puissance laser de 100 mW , $U \approx 5 \times 10^{-26} \text{ J}$ à comparer à $k_B T \approx 4 \times 10^{-21} \text{ J}$. Donc, bien que le piège soit stable, le mouvement Brownien reste largement dominant et le laser ne piège pas le polymère.

Pour conclure, le polymère est attiré par le laser par effet Soret, en raison de l'augmentation locale de la température du mélange. Cette force attire les particules de PMMA au point de focalisation d'autant plus vite que la puissance du laser est grande. Cette concentration devient tellement importante qu'elle est interdite par le diagramme de phase et on crée donc une phase homogène riche en PMMA. L'interface délimite le saut de concentration.

4.3.2.2 Aux temps longs

Pour observer l'évolution de la goutte au temps longs et notamment lorsqu'elle se met à osciller, on réalise un programme sur *ImageJ* qui permet de récupérer le contour de la goutte grâce à une valeur seuil. Le programme est différent de celui pour la détection de billes piégées puisque dans le cas de la goutte, l'intérieur et l'extérieur ont le même aspect, seul le contour ressort comme on le voit figure 4.7. On détermine ensuite l'aire \mathcal{A} à l'intérieur de ces points. Le rayon est alors donné par $R = \sqrt{\mathcal{A}/\pi}$. Cette méthode ne marche que pour des rayons de goutte supérieurs à $1.5/2 \mu\text{m}$ (figure 4.11). Evidemment, comme le rayon dépend du seuil utilisé, on a une incertitude de l'ordre de $0.5 \mu\text{m}$ sur le rayon absolu de la bille (voir figure 4.10). Cette incertitude est logiquement de l'ordre de grandeur de la limite de diffraction $\lambda/2 = 0.5 \mu\text{m}$. On peut remarquer que la précision sur la position d'un objet n'est pas limitée par la diffraction (voir le paragraphe sur la

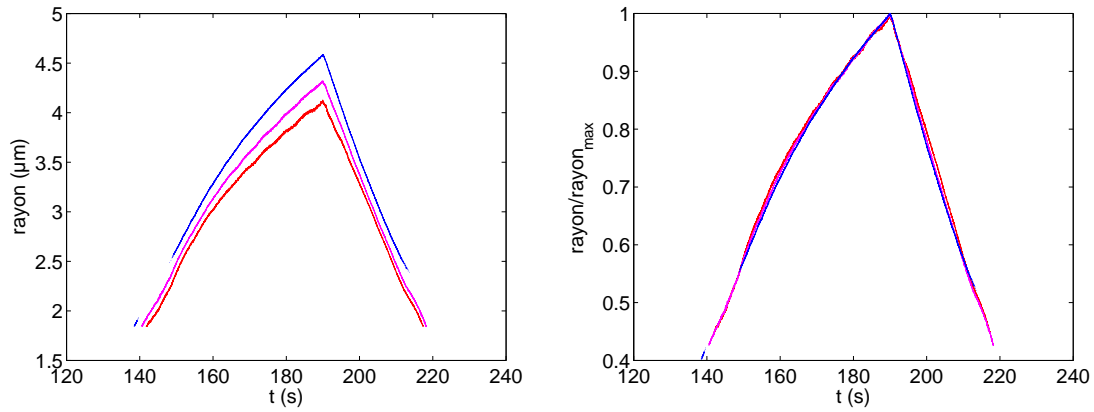


FIGURE 4.10 – (a) : Evolution du rayon d’une goutte riche en PMMA dans un mélange PMMA/octanone à 12.8% en PMMA éclairé par un laser 130 mW mesuré avec trois valeurs de seuil différents. (b) : ces mêmes courbes renormalisées à leur valeur maximale.

détection de la bille 4.1.3) alors que la précision sur sa taille l’est. Cependant, si on remet à l’échelle ces trois courbes en divisant par le maximum absolu du rayon, on observe figure ?? qu’elles se recalent parfaitement. L’évolution du rayon de la bille est donc bien mesuré par cette courbe.

On voit figure 4.11 que l’oscillation peut durer longtemps. On observe qualitativement une augmentation de la fréquence d’oscillation quand on augmente la puissance du laser ainsi qu’une diminution du rayon maximal de la goutte. On a essayé de rendre la mesure de la fréquence d’oscillation quantitative. Mais en raison de la variation du rayon maximal de la goutte à puissance laser fixe, et à la fréquente apparition de gouttes notoirement plus petites (maximum autour de $1\text{ }\mu\text{m}$) se formant entre deux grandes gouttes, la mesure est entachée d’une trop grande incertitude. De plus, avec la mesure précise du taux de croissance des gouttes de la partie précédente, on a déjà un des ingrédients de l’augmentation de la fréquence d’oscillation : plus la puissance incidente est importante, plus la goutte se forme vite.

4.3.3 Un mécanisme d’oscillation

4.3.3.1 Approche physique

Quels ingrédients avons nous pour décrire notre système ? Nous étudions un mélange binaire dans la phase démixée. L’apparition d’un gradient de température dans la phase pauvre en PMMA induit un flux de molécules de PMMA vers les températures élevées par effet Soret.⁵

Essayons de décrire ce qui pourrait se produire en s’appuyant sur le diagramme de phase 4.12. Supposons en premier lieu que le gradient de température est installé dès l’allumage du laser. Cela revient à négliger le coefficient de diffusion de la matière D par rapport au coefficient de diffusion thermique D_θ . Usuellement, $D/D_\theta \approx 1/100$. La température au point de focalisation du laser étant plus élevée, les molécules de PMMA vont y être

5. Une étude plus complète qui a suivi la rédaction du manuscrit nous a permis de proposer un autre mécanisme dont les détails sont donnés dans un article : Phase transition oscillations in PMMA/octanone binary mixture induced by a strongly focused laser beam.

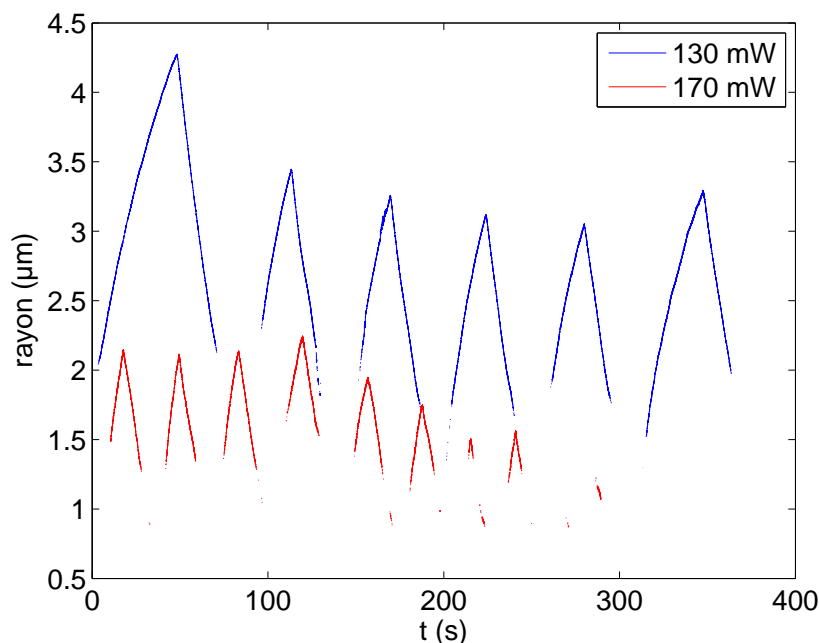


FIGURE 4.11 – Evolution du rayon d'une *même* goutte riche en PMMA dans un mélange PMMA/octanone à 12.8% en PMMA éclairée par un laser de puissance incidente 130 mW et 170 mW

attirées et localement, la concentration va augmenter (étape 1). Or la thermodynamique prévoit que certaines concentrations sont interdites au delà de la spinodale. Donc le système va se demixer pour pouvoir faire apparaître une phase riche en PMMA (étape 2). C'est l'apparition de la goutte. Le flux de PMMA continue à arriver. Pour compenser cet excès de matière, la goutte se met à grossir. Mais en grossissant, elle parcourt des zones où la température locale est plus faible. La température au bord de la goutte décroît jusqu'à ce que sa concentration croise celle de la spinodale (étape 3). On a alors transition de phase dans l'autre sens et le volume de la goutte diminue (étape 4). Pour peu que le flux de molécules de PMMA due à la transition de phases soit plus important que celui du au pompage par effet Soret, on va observer une diminution de la goutte. Ce ne serait pas surprenant dans la mesure où les transitions de phases au niveau de la spinodale se font assez brutalement. Enfin, expérimentalement, ce qui se passe entre deux croissances de gouttes n'est pas très clair. Il semble qu'une nouvelle goutte riche en PMMA se forme avant la disparition complète de la première. On peut imaginer un transfert de matériel entre les deux gouttes.

4.3.3.2 Une possible mise en équation

Les deux ingrédients qui sont nécessaires pour mettre en équation la diffusion de PMMA dans ce mélange binaire est un modèle pour la transition de phase dans le mélange binaire et un pour l'effet Soret.

Il existe plusieurs modèles possibles [71], [12] pour décrire une transition de phases. De façon générale, ces modèles donnent une forme possible de l'énergie libre et en faisant les bonnes dérivations, on est capable en particulier de remonter à la forme de la courbe de coexistence. Ici, le but est de tenter de comprendre si les ingrédients que l'on a suffisent à

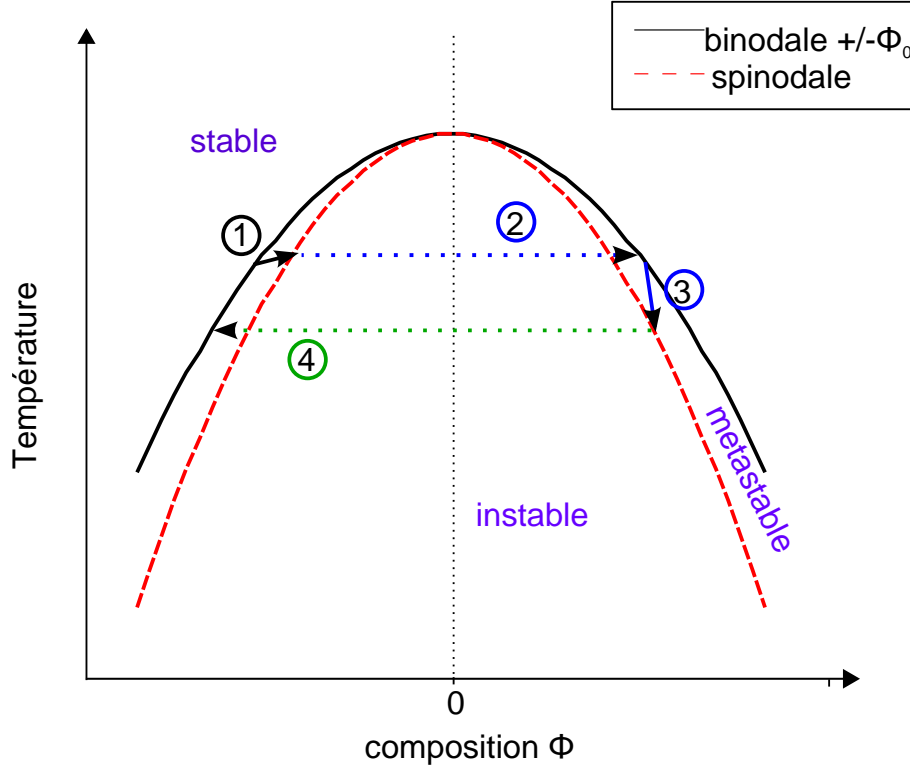


FIGURE 4.12 – Schéma de la courbe de coexistence du mélange PMMA/octanone. La ligne continue noir représente la composition d'équilibre $\pm\phi_0$ et la ligne pointillée rouge est la composition de la spinodale $\pm\phi_0/\sqrt{3}$. La zone noté instable est interdite thermodynamiquement. On suppose que notre système ne se trouve jamais à cette composition. Les étapes en bleu représentent des étapes pendant lesquelles la goutte grandit dans cette zone alors que l'étape en vert correspond à la décroissance de la goutte.

décrire une oscillation. Utilisons alors le modèle de champ moyen de Ginzburg-Landau, qui malgré son absence de sens physique au niveau moléculaire, a le mérite d'avoir le formalisme le plus simple possible.

Ce modèle nous dit que l'énergie libre du système doit prendre la forme [71] :

$$\mathcal{F}([\phi], t) = \int d\vec{x} [F_0(\phi(\vec{x}, t))] = \int d\vec{x} \left[\frac{b}{4}\phi^4 - \frac{a}{2}\phi^2 + \frac{\sigma}{2}(\nabla\phi(\vec{x}, t))^2 \right] \quad (4.6)$$

où F_0 est l'énergie libre du modèle ϕ^4 , $\phi(x, t) = \psi(x, t) - \psi_c$ est la composition du mélange par rapport à la fraction volumique critique ψ_c à la position \vec{x} et à l'instant t . ϕ est bien le paramètre d'ordre, tel qu'il a été défini dans le chapitre 3. a et b sont des coefficients dépendants de la température a priori, et $\frac{\sigma}{2}(\nabla\phi(\vec{x}, t))^2$ représente l'excès d'énergie due à la présence d'une interface entre les phases riches et pauvres. Cela correspond à la tension de surface. Les solutions de l'équation $\partial_\phi F_0(\phi(\vec{x}, t)) = 0$ donnent les concentrations d'équilibre du système. Dans le cas particulier où $a > 0$ et $b > 0$, on a bien deux solutions, *i.e.* deux phases de composition $\pm\phi_0$ où $\phi_0 = \sqrt{\frac{a}{b}}$. Notons que ϕ_0 , par l'intermédiaire des paramètres a et b , dépend de la température du mélange. La courbe de coexistence, ou binodale, qui donne les points d'existence dans le diagramme température/concentration est définie par l'ensemble des points $\phi_0(T)$. Un modèle minimal pour décrire la courbe de coexistence PMMA/octanone est de supposer que $b(T) = b_0$ et $a(T) = a_0(T_c - T)$ où T_c est

la température critique. Cela nous donne bien pour $a > 0$, *i.e.* $T < T_c$ à basse température, deux solutions : $\pm \sqrt{\frac{a_0(T_c - T)}{b_0}}$ donc deux compositions d'équilibre. Dans ce cas, la forme de la courbe de coexistence $T_{eq}(\phi)$ tracée figure 4.12 est donnée par la parabole :

$$T_{eq}(\phi) = T_c - \frac{b_0}{a_0} \phi^2 \quad (4.7)$$

C'est un modèle raisonnable autour du point critique si la courbe de coexistence est symétrique.

D'autre part, on peut écrire l'équation de diffusion pour la concentration :

$$\partial_t \phi(\vec{x}, t) = \alpha \nabla^2 \mu(\phi(\vec{x}, t)) \quad (4.8)$$

où α est le coefficient de diffusion thermodynamique et $\mu(\phi(\vec{x}, t))$ le potentiel chimique de la solution. μ est par définition la dérivée fonctionnelle de l'énergie libre de la la composition : $\mu(\phi(\vec{x}, t)) \equiv \delta \mathcal{F}([\phi], t) / \delta \phi$.

En réinjectant 4.6 dans 4.8, on obtient :

$$\partial_t \phi = \alpha \nabla^2 (b_0 \phi^3 - a_0(T_c - T)\phi) - \alpha \sigma \nabla^4 \phi. \quad (4.9)$$

Puisque ce qui nous intéresse c'est l'état de la solution, on va normaliser la variable ϕ par ϕ_0 : $\varphi = \phi / \phi_0$. Notons bien que ϕ_0 dépend de la température et donc de la position puisqu'on suppose l'existence d'un gradient de température. On peut réécrire 4.9 de la façon suivante :

$$\phi_0 \partial_t \varphi = \alpha b_0 \nabla^2 (\phi_0^3 (\varphi^3 - \varphi)) - \alpha \sigma \phi_0 \nabla^4 \varphi. \quad (4.10)$$

Ici, on a fait l'approximation : $\alpha \sigma \nabla^4 \varphi = \alpha \sigma \phi_0 \nabla^4 \phi$ puisque ce terme est un terme de surface qui n'agit qu'à l'interface entre les deux phases. Comme le gradient de température est assez localisé, il est probable que le terme d'interface agira à un endroit où le gradient $\nabla \phi_0$ est à peu près nul. Si on développe sans autre hypothèse après avoir divisé par ϕ_0 , on obtient :

$$\begin{aligned} \partial_t \varphi = & \alpha b_0 \phi_0^2 \nabla^2 ((3\varphi^2 - 1)\nabla \varphi) + 6\alpha b_0 (3\varphi^2 - 1) \phi_0 \nabla \phi_0 \nabla \varphi \\ & + \alpha b_0 (\varphi^3 - \varphi) [6(\nabla \phi_0)^2 + 3\phi_0 \nabla^2 \phi_0] - \alpha \sigma \nabla^4 \varphi. \end{aligned} \quad (4.11)$$

On reconnaît une équation de diffusion dans laquelle le coefficient de diffusion $D_{nl} = \alpha b_0 \phi_0^2 (3\varphi^2 - 1) = \alpha b_0 (3\phi^2 - \phi_0^2)$ dépend de la composition. C'est une équation fortement non linéaire. Dans un premier temps, plaçons nous dans un mélange à température homogène $\nabla T = 0$ ce qui implique que $\nabla \phi_0 = 0$ tant qu'on n'est pas au point critique et regardons le comportement de ce coefficient de diffusion en fonction de ϕ , c'est-à-dire, en fonction de sa position sur le diagramme de coexistence. Pour $\phi = \phi_0$, sur la binodale, à l'équilibre thermodynamique, $D_{nl} = 2\alpha b_0$. Pour $\frac{\phi_0}{\sqrt{3}} < \phi < \phi_0$, entre la binodale et la spinodale, D_{nl} reste positif mais décroît continuellement vers 0 au fur et à mesure qu'on s'approche de la spinodale. Pour $-\frac{\phi_0}{\sqrt{3}} < \phi < \frac{\phi_0}{\sqrt{3}}$, *i.e.* dans la partie interdite par la thermodynamique, $D_{nl} < 0$, le système devient instable.

Pour tracer un profil des concentrations d'équilibre en fonction de la température, il nous faut une forme pour le gradient thermique. La température vérifie l'équation de diffusion thermique :

$$\partial_t T = D_\theta \Delta T + \kappa I(\vec{x}) \quad (4.12)$$

où D_θ est le coefficient de diffusion thermique, $\kappa I(\vec{x})$ est la source de chaleur due à l'intensité $I(\vec{x})$ du laser. κ peut éventuellement dépendre de la concentration ψ_c . La source laser va agir sur une petite zone par rapport à la taille de la goutte quand elle oscille. Donc prenons une source quasi ponctuelle de rayon w le waist du laser et faisons l'hypothèse que le gradient de température est déjà installé ce qui revient à dire $D_\theta/D \gg 1$. On a alors loin de la source $|\vec{x}| > w$:

$$D_\theta \Delta T = -\kappa I_0 \delta(\vec{x}). \quad (4.13)$$

La solution de cette équation de diffusion à trois dimensions est une température qui décroît inversement proportionnellement à la distance à la source. En utilisant les conditions aux limites suivantes $T(w) = T_1$ et $T(\infty) = T_0$, on obtient pour la température :

$$\begin{aligned} T(r) &= \frac{(T_1 - T_0)w}{r} + T_0 \quad \text{pour } r > w \\ T(r) &= T_1 \quad \text{pour } 0 < r < w \end{aligned} \quad (4.14)$$

où r est la distance radiale à la source, T_0 est la température loin de la source, T_1 , la température au niveau de la source. La différence $T_1 - T_0$ nous est donnée par l'équation 4.3.

Maintenant qu'on a la partie diffusive, il faut donner une raison au milieu pour amorcer l'augmentation locale de concentration. Ceci est réalisé à l'aide du laser, qui, comme on la montré plus haut, va attirer les molécules de PMMA en son point focal par thermophorèse. Comment l'insérer dans l'équation de diffusion ? On peut décrire le transport de masse par thermophorèse grâce à la relation phénoménologique suivante [91] :

$$\vec{j}_S = -D_T c(\vec{x}, t)(1 - c(\vec{x}, t))\nabla T = -D_T(\phi(\vec{x}, t) + \psi_c)(1 - \phi(\vec{x}, t) - \psi_c)\nabla T \quad (4.15)$$

où D_T est le coefficient de diffusion Soret et ∇T le gradient de température du au laser. Notons que D_T est négatif si elle attire les molécules vers les régions chaudes. Dans la mesure où expérimentalement, $\psi_c \approx 12\%$, on peut faire l'approximation des milieux dilués :

$$\vec{j}_S = -D_T^e c(\vec{x}, t)\nabla T = -D_T^e(\phi(\vec{x}, t) + \psi_c)\nabla T \quad (4.16)$$

où D_T^e est un coefficient de diffusion Soret effectif. En rajoutant dans l'équation de diffusion 4.9 cette contribution de l'effet Soret sous la forme $-\nabla \vec{j}_S$, on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\begin{aligned} \partial_t \varphi &= \alpha b_0 \phi_0^2 \nabla ((3\varphi^2 - 1)\nabla \varphi) + 6\alpha b_0(3\varphi^2 - 1)\phi_0 \nabla \phi_0 \nabla \varphi \\ &+ \alpha b_0(\varphi^3 - \varphi)[6(\nabla \phi_0)^2 + 3\phi_0 \nabla^2 \phi_0] - \alpha \sigma \nabla^4 \varphi \\ &+ 1/\phi_0 \nabla [D_T(\phi(\vec{x}, t) + \psi_c)\nabla T]. \end{aligned} \quad (4.17)$$

et en développant :

$$\begin{aligned} \partial_t \varphi &= \alpha b_0 \phi_0^2 \nabla ((3\varphi^2 - 1)\nabla \varphi) + 6\alpha b_0(3\varphi^2 - 1)\phi_0 \nabla \phi_0 \nabla \varphi \\ &+ \alpha b_0(\varphi^3 - \varphi)[6(\nabla \phi_0)^2 + 3\phi_0 \nabla^2 \phi_0] - \alpha \sigma \nabla^4 \varphi \\ &+ D_T^e(\varphi(x, t) + \psi_c/\phi_0)\nabla^2 T + D_T^e(\nabla \varphi + \varphi \nabla \phi_0/\phi_0)\nabla T. \end{aligned} \quad (4.18)$$

L'équation telle qu'elle est donnée contient beaucoup (trop !) de termes. Rappelons que la température et la composition d'équilibre sont reliées par l'équation $\phi_0^2 = \frac{a_0}{b_0}(T - T_c)$ donc il est difficile de négliger certains termes par rapport à d'autres. En revanche, on peut séparer les contributions en fonction de φ .

- $\alpha b_0 \phi_0^2 \nabla ((3\varphi^2 - 1)\nabla \varphi)$ est le terme de diffusion non-linéaire

- $-\alpha\sigma\nabla^4\phi$ est le terme de surface

Puis il reste des termes dont certains sont proportionnels à φ , d'autres à $\nabla\varphi$ et d'autres plus compliqués encore. On remarque que ces termes sont localisés aux endroits où les gradients de température et de concentration d'équilibre sont non nul, c'est-à-dire, dans une zone localisée autour du laser.

En s'appuyant sur les travaux de Vollmer [68] et [67], on peut remarquer que les ingrédients principaux pour amorcer une oscillation sont présents. En effet, il a montré que l'équation suivante à une dimension dans les coordonnées cartésiennes :

$$\partial_t\varphi(x, t) = \partial_x [(3\varphi^2 - 1)\partial_x\varphi] - M^2\partial_x^4\varphi - \xi\varphi. \quad (4.19)$$

où $\varphi = \phi/\phi_0$ et $\xi = \frac{\partial_t t \phi_0}{\phi_0}$ présentait des oscillations. On retrouve le terme de diffusion non linéaire, le terme de surface et un terme source proportionnel à φ . Nous avons implémenté cette équation numériquement avec comme terme de pompage $\xi = \xi_0$ en x_0 et 0 partout ailleurs pour imiter un forçage localisé. On observe également des oscillations de concentration locale (voir figure 4.13) et de transition de phases (voir figure 4.14). Dans cette équation, le moteur de l'oscillation résulte du terme de pompage $\xi\varphi$ qui change de signe en passant d'une phase à l'autre.

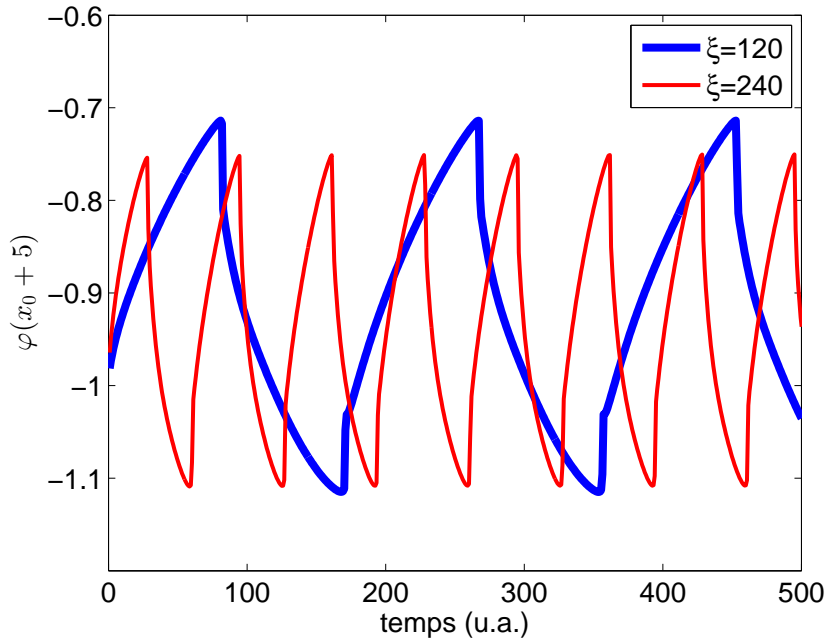


FIGURE 4.13 – Composition normalisée à la composition d'équilibre au cours du temps d'un point situé à 5 unités d'espace du forçage $\xi\varphi$ pour deux valeurs de forçage. Cette composition est calculée numériquement à partir de l'équation 4.19. Plus ξ est grand, plus les oscillations sont rapides et de moins grande amplitude. Ici, on voit que la composition fluctue mais ne transite pas puisque les valeurs restent négatives. On est trop loin en distance du point de forçage pour qu'il fasse transiter cette zone.

Quels sont exactement les termes dans notre équation qui ont le même comportement ? Ceux provenant uniquement du modèle de champ moyen de Landau ne devraient pas agir comme termes de pompage. Ils ne font que décrire la composition d'équilibre et les changements locaux de diffusion de matière dans un gradient de température. En revanche

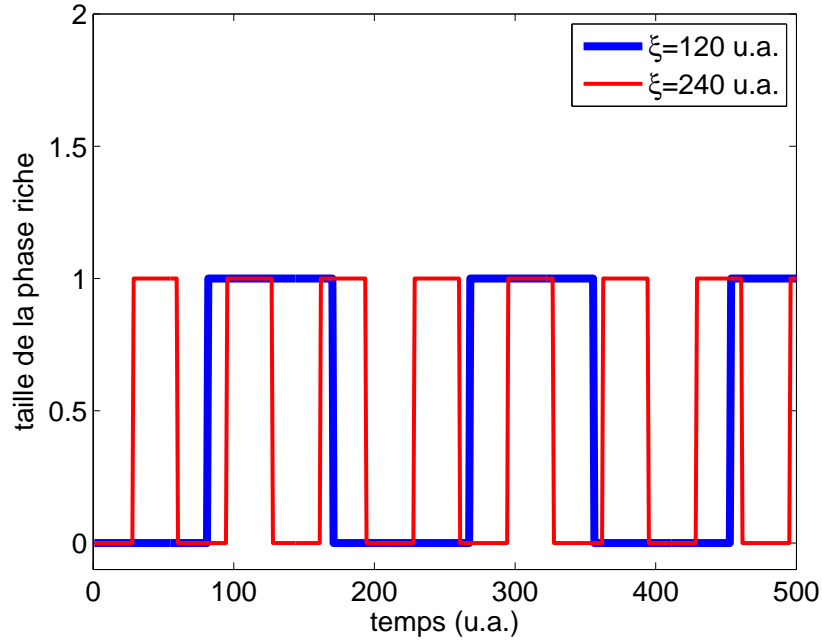


FIGURE 4.14 – Taille en unité d'espace de la phase riche en PMMA au cours du temps calculée numériquement à partir de l'équation 4.19. Le forçage se fait en un point, et taille de la phase ne dépasse jamais celle du forçage. En revanche, comme les oscillations de concentration sont locales, on a création périodique de la phase riche en PMMA et ce d'autant plus vite que le forçage est important.

les termes d'effet Soret peuvent être interprétés comme des termes de pompage. Le terme $D_T^e(\varphi(x, t) + \psi_c/\phi_0)\nabla^2 T$ ne change pas de signe quand on change de phase, par construction $(\varphi(x, t) + \psi_c/\phi_0)$ est toujours positif ou nul. En revanche, le terme en $D_T^e \nabla \varphi \nabla T$ change de signe quand on change de phase. Effectivement, on peut aussi obtenir dans une simulation des oscillations avec simplement un terme proportionnel à $\nabla \varphi$ et l'équation simplifiée suivante :

$$\partial_t \varphi = \nabla \left[(3\varphi^2 - 1) \nabla \varphi \right] - \alpha K \nabla^4 \varphi - \xi_2 \nabla \varphi. \quad (4.20)$$

où ξ_2 est pris égal à $\xi_2 = \xi_{20}$ en x_0 et 0 partout ailleurs. Les résultats du calcul numérique sont tracés figure 4.15 et 4.16 .

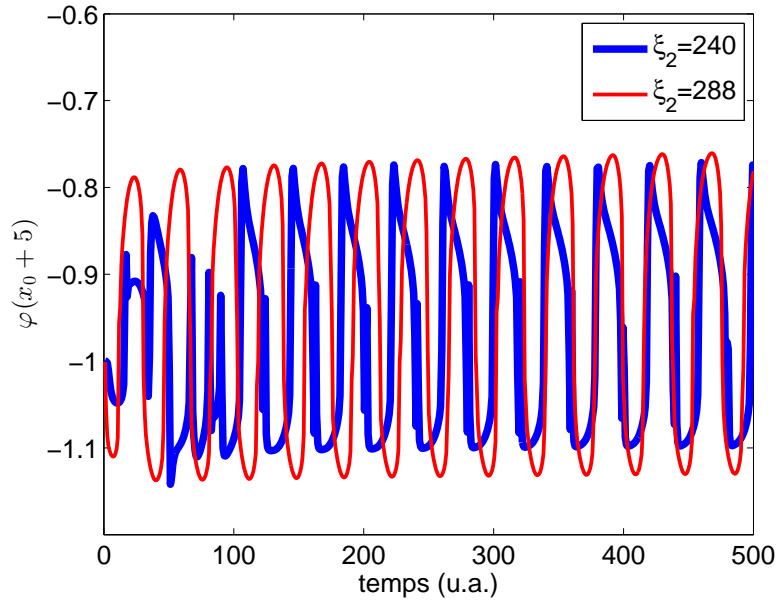


FIGURE 4.15 – Composition normalisée à la composition d'équilibre au cours du temps d'un point situé à 5 unités d'espace du forçage $\xi_2 \nabla \varphi$ pour deux valeurs de forçage. Cette composition est calculée numériquement à partir de l'équation 4.20. Après un régime transitoire, des oscillations periodiques de concentration se mettent en place. Plus ξ_2 est grand, plus les oscillations sont rapides. Ici, on voit que la composition fluctue mais ne transiste pas puisque les valeurs restent négatives.

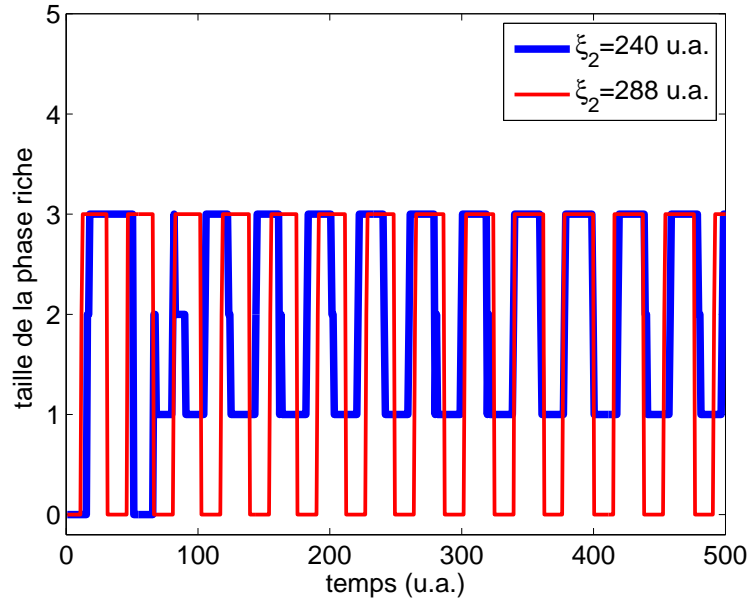


FIGURE 4.16 – Taille en unité d'espace de la phase riche en PMMA au cours du temps calculée numériquement à partir de l'équation 4.20. Le forçage $\xi_2 \nabla \varphi$ se fait en un point. De même que pour la figure des oscillations de concentration locale, on a création périodique de la phase riche en PMMA et ce d'autant plus vite que le forçage est important. On remarque que pour le forçage le plus faible, la phase riche en PMMA ne disparaît jamais.

De plus, que ce soit avec un terme en $\xi_2 \nabla \phi$ ou $\xi \phi$, plus le coefficient ξ est grand, plus les oscillations sont rapides (voir figure 4.14 et 4.16) ce qui est en accord avec les observations expérimentales (figure 4.11). Pour conclure, avec cette approche simplifiée de l'équation de diffusion, on pense qu'on a les ingrédients physiques nécessaires pour décrire une transition de phase oscillante c'est à dire :

- un terme de diffusion non linéaire
- un terme de pompage dont la valeur change de signe lorsqu'on change de phase.

Pour pousser plus loin cette étude, il faudrait faire une analyse numérique de l'ensemble des termes de l'équation. Il serait peut-être aussi judicieux de choisir un modèle de transition de phases type Flory-Huggins [12]. C'est une solution qui est plus complexe mais plus proche de la réalité expérimentale puisqu'elle fait intervenir les interactions entre polymères et monomères. C'est la solution qui a été choisie par Anders [92] pour simuler les fluctuations de concentration dans un mélange PDMS/PEMS sous l'action d'un laser. Néanmoins, ils n'observent pas de phénomène d'oscillation de phase.

Dans le cadre de cette thèse, la mesure des fluctuations critiques à l'approche du point critique n'est pas possibles dans le mélange PMMA/octanone. En revanche, nous n'avons observé aucun effet similaire dans le mélange eau/C12E5 si ce n'est le piégeage des gouttes par le laser lorsqu'on se situe dans la phase hétérogène. Puisqu'on ne travaillera que dans la phase homogène en s'approchant du point critique sans traverser la transition, ça ne devrait pas poser de problèmes expérimentaux.

Vers une mesure des effets des fluctuations à l'approche du point critique

5.1 Objectifs

Maintenant que nous avons un mélange binaire dans lequel on peut espérer piéger des particules sans changement drastique du milieu en raison de la présence du laser, on peut commencer les mesures de fluctuations de billes. Comme nous en avons déjà discuté en introduction, deux approches s'offrent à nous. La première a pour but de vérifier si à l'approche du point critique, la diffusion des billes est biaisée par la présence des fluctuations de densité comme cela est suggéré dans l'article [15]. Dans ce cas, nous ferons des mesures de diffusion de particules uniques : une bille dans un piège. La deuxième approche consiste à vérifier si on est capable d'observer à l'approche du point critique, une force, appelée force de Casimir critique, entre deux objets en raison de la présence de fluctuations de densité comme cela a été démontré dans [17] et vérifié expérimentalement entre une sphère et un plan dans [18]. Dans ce cas, nous ferons des mesures d'interactions entre deux billes.

Les mesures que je vais présenter ici sont des résultats très préliminaires qui n'ont pour vocation que d'observer s'il y a un effet ou non. En raison des faibles ordres de grandeur des effets que l'on souhaite mesurer, il y a sans doute encore des effets parasites qui perturbent nos données. Ce travail sera poursuivi par Ignacio Martinez, post-doctorant au laboratoire.

5.2 Diffusion de particules uniques à l'approche du point critique

5.2.1 Ce qu'on s'attend à observer

L'idée de cette expérience a été donnée par les travaux de V.Démery et D.Dean sur la perturbation de la diffusion brownienne de particules passives couplées linéairement à un champ fluctuant [15]. Dans notre cas, le champ fluctuant correspond aux fluctuations de composition du mélange binaire à l'approche de la transition critique. Le couplage avec le champ se fait par l'intermédiaire de la mouillabilité préférentielle pour une des deux phases du mélange binaire. La question est de savoir quand est-ce que le champ fluctuant va accélérer la particule et quand est-ce qu'il va la ralentir. Dans le cas de la diffusion passive, ces travaux montrent que, en fonction de la vitesse d'évolution du champ fluctuant, la

diffusion de la particule peut augmenter ou diminuer par rapport à sa valeur sans champ. Intuitivement, les auteurs expliquent qu'avec un champ lentement fluctuant, les particules vont diffuser plus lentement comme si elles étaient piégées dans un minimum local du potentiel qui est quasiment immobile. En revanche, si le champ fluctue rapidement en fonction du temps, les fluctuations vont "pousser" la particule ajoutant une force aléatoire supplémentaire et donc augmenter la diffusion.

Si on travaille à température fixée, les fluctuations près du point critique devraient évoluer lentement également. On s'attend donc à voir un ralentissement de la diffusion de nos particules. Mais pour que le couplage ait effectivement lieu, il faut que les fluctuations spatiales du champ soient de l'ordre de grandeur de la taille de la particule diffusante. Sinon, la particule va moyenner les effets du potentiel et on risque de ne rien voir. On peut estimer à partir des données de la littérature [93] la longueur de corrélation des fluctuations, c'est-à-dire leur taille caractéristique en fonction de l'écart au point critique. Pour le mélange eau/micelle utilisé en prenant $\xi_0 = 3.27 \text{ nm}$ et d'après la formule donnée par le modèle d'Ising $\xi = \xi_0 \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{-0.63}$, on obtient $\xi = 200 \text{ nm}$ à 0.4 K du point critique et $\xi = 2 \mu\text{m}$ à 0.01 K du point critique, à comparer aux $2 \mu\text{m}$ de diamètre des billes que l'on piège.

Nous allons donc réaliser des mesures de viscosité locale avec une particule piégée dans une pince optique. Si le champ de fluctuation des compositions du mélange binaire est suffisamment important, on devrait observer une diminution du coefficient de diffusion de la particule, c'est-à-dire une augmentation anormale de la viscosité locale à l'approche du point critique.

5.2.2 Mesure de la viscosité du mélange eau/micelles

La première chose que nous avons faite est une mesure classique de microrhéologie. On piège une bille de $1 \mu\text{m}$ de rayon grâce à la pince optique dans un puits d'une raideur approximative de $3 \times 10^{-6} \text{ N/m}$, à température fixée par le contrôleur. On laisse le système se stabiliser environ une quinzaine de minutes avant de faire des acquisitions. On acquiert à $1000 \text{ images par secondes}$ la position (X, Y) de la bille pendant 200 secondes . La position est déterminée en pixel puis est convertie en micromètres grâce à un facteur de conversion obtenu en plaçant une mire calibrée dans le plan focal de l'objectif de microscope. Cette calibration n'a été faite qu'une seule fois, or, elle dépend du réglage des lentilles (infinitytube) qui font l'image de la bille sur la caméra. Ce réglage est souvent modifié afin de faciliter la détection de la bille. Les données en micromètres sont donc exactes à 20% près en valeur absolue. En revanche, en valeur relatives, elles sont très précises, la limitation étant donnée par la précision de la détection de la bille qui est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Si on connaît précisément la viscosité du milieu et la taille de la bille utilisée, on a un autre moyen de calibrer le jeu de données que l'on utilisera pour l'expérience dans l'eau. On calcule ensuite le spectre de bruit thermique avec une résolution de 0.24 Hz . Les spectres sont tracés figure 5.1 pour quelques écarts en température à la température critique prises dans l'ordre croissant. On remarque une évolution de la fréquence de coupure du spectre en fonction de l'approche au point critique. Notons bien que la température de transition a été mesurée a posteriori en continuant les paliers de température jusqu'à ce qu'on aperçoive de la formation de gouttelettes d'une phase dans l'autre. Dans cette configuration, cette mesure n'est pas plus précise que $\Delta\epsilon = \frac{\delta T}{T_c} = \frac{0.1}{300} = 3 \times 10^{-4}$ où δT est l'incertitude sur la température.

Que peut-on tirer de ces spectres de bruit thermique ? Tout comme dans les expériences de déflexion de levier AFM, on peut écrire pour la bille l'équation qui régit son mouvement :

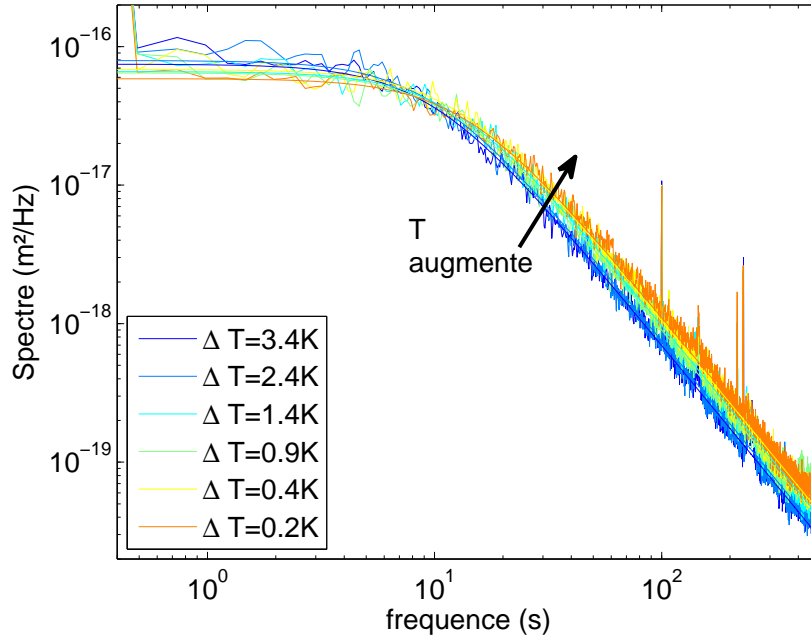


FIGURE 5.1 – Spectres de bruit thermique de la position dans la direction X d'une bille de $1\ \mu\text{m}$ de rayon, piégée dans une pince optique de raideur approximative $k = 3 \times 10^{-6}\ \text{N/m}$ pour plusieurs écarts à la température critique $T_c = 302.4\ \text{K}$. On superpose à chaque spectre un ajustement Lorentzien donné par l'équation 5.3.

$$m\partial_t^2 X + \gamma\partial_t X + kX = F_B \quad (5.1)$$

où m , γ et k sont respectivement la masse de la bille, la dissipation du milieu et la raideur du piège optique. F_B est la force de bruit thermique delta corrélée agissant sur la bille dont le spectre est $S_F = 4k_B T$. On peut négliger complètement l'inertie de la bille à cette fréquence d'acquisition, ce qui se vérifie expérimentalement sur les spectres de bruit suramortis. L'équation est écrite pour la projection du déplacement de la bille dans le plan de focalisation selon l'axe X ; il peut être écrit de la même façon pour l'axe Y . On peut néanmoins avoir de légères non linéarités de la raideur due à l'asymétrie du faisceau laser dues au montage expérimental. Le spectre $S_{X(f)}$ de la position X de la bille est alors donné par :

$$S_{X(f)} = 4k_B T \frac{\gamma}{k^2 + (\gamma\omega)^2}. \quad (5.2)$$

où ω est la pulsation définie par $\omega = 2\pi f$ avec f la fréquence. Il suffit donc d'ajuster les courbes de bruit thermique afin d'extraire à température fixée connue, la raideur k du piège et la dissipation γ . Néanmoins, on décide d'extraire uniquement la fréquence de coupure f_c de ces ajustements qui est donnée par $f_c = \frac{k}{2\pi\gamma}$ en ajustant l'inverse du spectre en fonction de ω^2 . Cette fréquence de coupure est précise à environ 10% près. Pour en déduire γ et donc la viscosité, on calcule la raideur à partir de la variance. D'après le théorème d'équipartition de l'énergie, on a :

$$\langle X^2 \rangle = \frac{k_B T}{k} \quad (5.3)$$

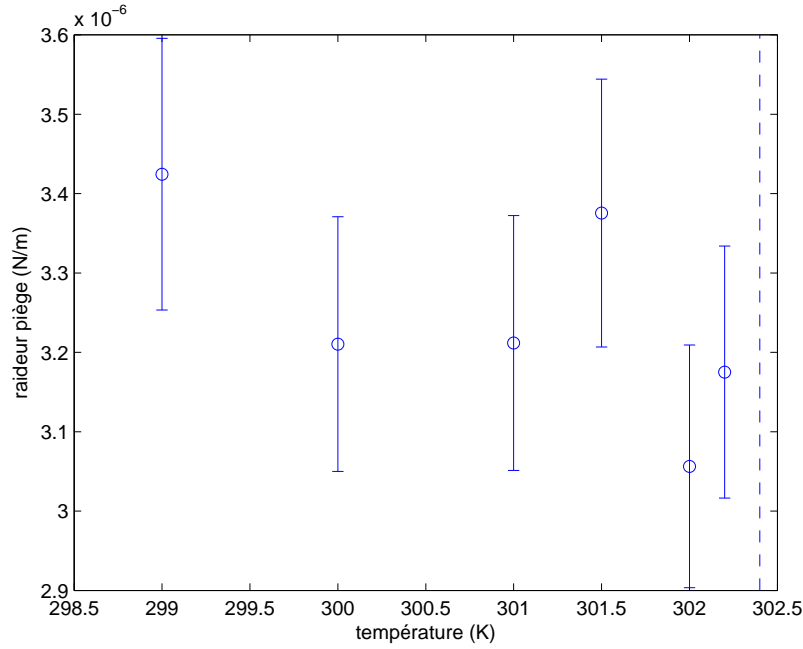


FIGURE 5.2 – Raideur pour chaque température calculée à partir de la variance de la position de la bille mesurée dans le fluide à la concentration critique. Elle reste constante en fonction de la température. Les barres d'erreurs sont estimées à partir de la déviation standard de la variance sur un découpage des données et sont de l'ordre de 5%. En traits pointillés, la température critique.

où $\langle . \rangle$ représente la moyenne temporelle de la position puisqu'on est en régime stationnaire. Contrairement aux données d'AFM, on a de bonnes données à basse fréquence jusqu'à 0.3 Hz, donc l'estimation de la variance ne nécessite pas d'autres traitements que d'ignorer les points qui s'écartent de plus de 4 déviations standard de la moyenne¹. Les valeurs de la raideur pour chacune des températures sont tracées figure 5.2. On constate qu'elle reste sensiblement constante en fonction de la température ce qui signifie notamment qu'on n'a pas de changement d'indice optique du milieu.

De la fréquence de coupure obtenue par ajustement des spectres, on en déduit γ , le coefficient de dissipation. Or, puisque la bille est sphérique, on a $\gamma = 6\pi\eta R$ où η est la viscosité dynamique du milieu et R le rayon de la bille. Ainsi, on peut tracer η en fonction de la température figure 5.3. On voit une décroissance de la viscosité en fonction de la température qui n'a absolument rien de surprenant car il s'agit du comportement de l'eau à ces températures [93].

Néanmoins, avec cette technique par paliers, il n'est pas très évident de faire des mesures près du point critique sans dépasser le point critique en question (dont la valeur varie d'une expérience à l'autre). C'est pourquoi on a changé de stratégie, et on a décidé de travailler avec des rampes lentes de températures. Il faut alors trouver un moyen qui nécessite moins de points pour mesurer efficacement la dissipation en évitant de calculer le spectre de bruit.

L'idée développée par Ignacio Martinez [94] est de mesurer tout simplement la variance de la vitesse de la bille calculée à partir de la dérivée de la position. Par analogie avec la position, on a :

1. Ces écarts sont dus le plus souvent à des erreurs ponctuelles du tracking de la particule.

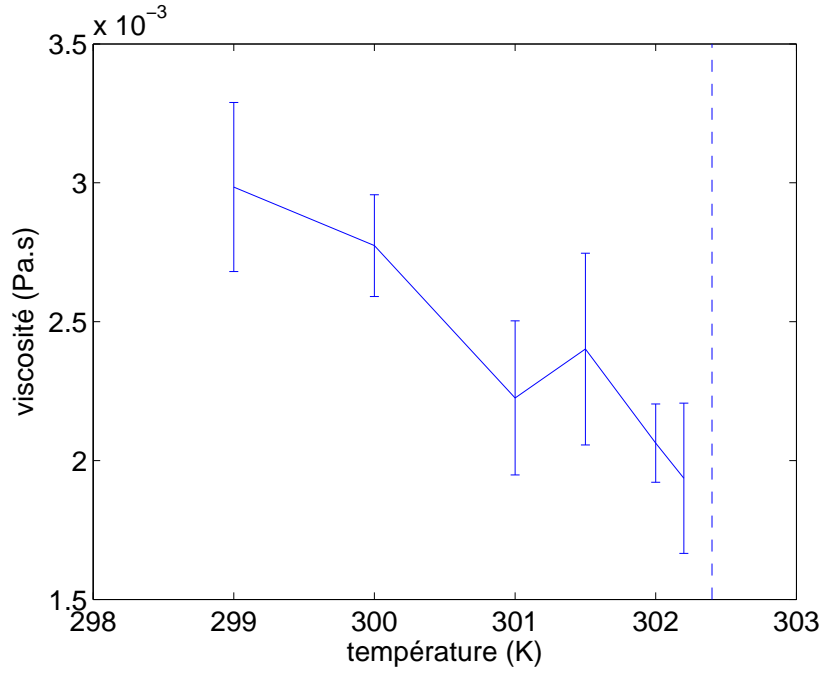


FIGURE 5.3 – Viscosité calculée à partir de la fréquence de coupure obtenue par les ajustement des spectres de bruit thermique et de la raideur calculée figure 5.2 en fonction de la température dans le mélange eau/micelle à la concentration critique. On voit une décroissance qui est due essentiellement à la modification de la viscosité de l'eau en fonction de la température. La barre d'erreur cumule celle sur la raideur et celle sur la fréquence de coupure estimée à partir des variations données par l'ajustement en fonction de la plage de fréquences sur laquelle l'ajustement est réalisé. La calibration des distances est réalisée à la mire. En raison de son imprécision et de l'incertitude sur la taille de la bille, la valeur absolue de la viscosité n'est pas connue à plus de 20% près. En traits pointillés, la température critique.

$$\langle V^2 \rangle = \int_{f_0}^{f_{\text{ech}}} \omega^2 S_X df = \frac{4k_B T}{\gamma} \int_{f_0}^{f_{\text{ech}}} \frac{\omega^2}{\omega_c^2 + \omega^2} df \quad (5.4)$$

où f_0 est la fréquence de la fenêtre d'acquisition, f_{ech} la fréquence d'échantillonnage, $\omega_c = k/\gamma$ la pulsation de coupure et $2\pi f_c = \omega_c$ la fréquence de coupure associée. On remarquera que l'intégrale diverge quand $f_{\text{ech}} \rightarrow \infty$ mais en réalité, dès 10 kHz, on ne peut plus négliger l'effet de la masse m , et le spectre associé n'est plus celui d'un passe-haut du premier ordre non borné mais d'un passe-bande du second ordre qui décroît en ω^2 à haute fréquence. Si on a accès à tout le spectre de bruit, dans ce cas, on a $\langle V^2 \rangle \rightarrow \frac{k_B T}{m}$, qui correspond à l'application du théorème d'équipartition pour la vitesse. On peut calculer explicitement l'intégrale 5.4 et on obtient alors :

$$\langle V^2 \rangle = \frac{4k_B T}{\gamma} (f_{\text{ech}} - f_0 - f_c \arctan(f_{\text{ech}}/f_c) + f_c \arctan(f_0/f_c)). \quad (5.5)$$

Si on a bien choisi l'échantillonnage et le temps d'acquisition, on peut avoir $f_0 \ll f_c \ll f_{\text{ech}}$, de sorte que 5.4 se simplifie en :

$$\langle V^2 \rangle = \frac{4k_B T}{\gamma} f_{\text{ech}} \quad (5.6)$$

et ainsi obtenir la viscosité dynamique :

$$\eta = \frac{4k_B T}{\langle V^2 \rangle 6\pi R} f_{\text{ech}} = \frac{H}{6\pi R} f_{\text{ech}}. \quad (5.7)$$

où $H = \frac{4k_B T}{\langle V^2 \rangle}$. Sinon, on développe le calcul et par résolution du polynôme du second ordre en η (sans tenir compte du η de l'arctangente car on verra plus tard que ce terme varie très peu) et en gardant la solution positive ayant un sens physique, on obtient :

$$\eta = \frac{1}{2 * 6\pi R} \left(H f_{\text{ech}} + \sqrt{(H f_{\text{ech}})^2 - \frac{4H}{2\pi} k \arctan\left(\frac{f_c f_{\text{ech}}}{f_c^2 + f_0 f_{\text{ech}}}\right)} \right). \quad (5.8)$$

On a pris dans ces expériences $f_{\text{ech}} = 500 \text{ Hz}$ et $f_0 = 0.2 \text{ Hz}$. Or, au cours des expériences, f_c varie de 5 Hz à 30 Hz et donc l'arctangente reste à peu près constante et voisine $\pi/2$ donc on n'a pas besoin de connaître a priori f_c pour calculer cette viscosité de façon approximative.

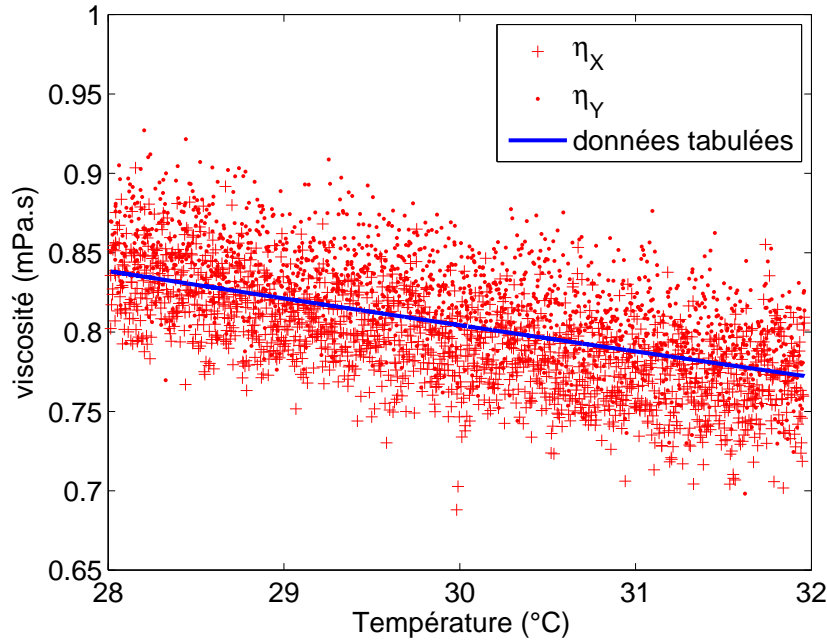


FIGURE 5.4 – Viscosité mesurée dans l'eau avec une bille de $1 \mu\text{m}$ de rayon sur les axes X et Y à partir de la méthode décrite dans le texte par l'équation 5.8 en fonction de la température et en trait plein, la viscosité tabulée de l'eau. La calibration de la distance utilisée ici a été faite a posteriori à partir des points à basse température en supposant connue la viscosité de l'eau. On retrouve néanmoins la tendance de l'évolution de la viscosité en fonction de la température.

On peut vérifier la validité de cette méthode en faisant une mesure de viscosité dans l'eau en ayant imposé une rampe de température à 0.0005 °C/s sur une bille de $1 \mu\text{m}$ de rayon. La viscosité est calculée toutes les 5 secondes à partir des positions de la bille acquises

à 500 Hz. Les résultats de la viscosité calculés à partir de l'équation 5.8 sont tracés figure 5.4. Attention, ici le facteur de conversion entre la position de la bille sur la caméra et la position réelle a été obtenu à partir des points à basse température en supposant connue la viscosité de l'eau et un rayon de bille exactement égal à $1\text{ }\mu\text{m}$ de rayon. Il suffit pour ça de mesurer d'une part, la fréquence de coupure du spectre en fonction de la position de la bille et connaissant parfaitement la dissipation, en déduire la raideur $k = 1.06 \times 10^{-6}\text{ N/m}$ et d'autre part, mesurer la variance de la position en pixel et d'en déduire une valeur de la raideur en Nm/pixel^2 . Le rapport des deux nous donne le bon rapport de conversion supposant que la taille de la bille est parfaitement connue. On a choisi cette méthode pour deux raisons : la première est qu'on n'est pas sûr de notre calibration de l'échelle des pixels de la caméra effectuée à la mire et on ne connaît de toute façon pas la taille de la bille à plus de 5% en valeur commerciale. On superpose aux données de la viscosité calculées à partir des positions X et Y, les données tabulées de la viscosité de l'eau en fonction de la température. Même si la valeur absolue de la viscosité a été retrouvée de façon artificielle, on retrouve bien le comportement décroissant attendu.

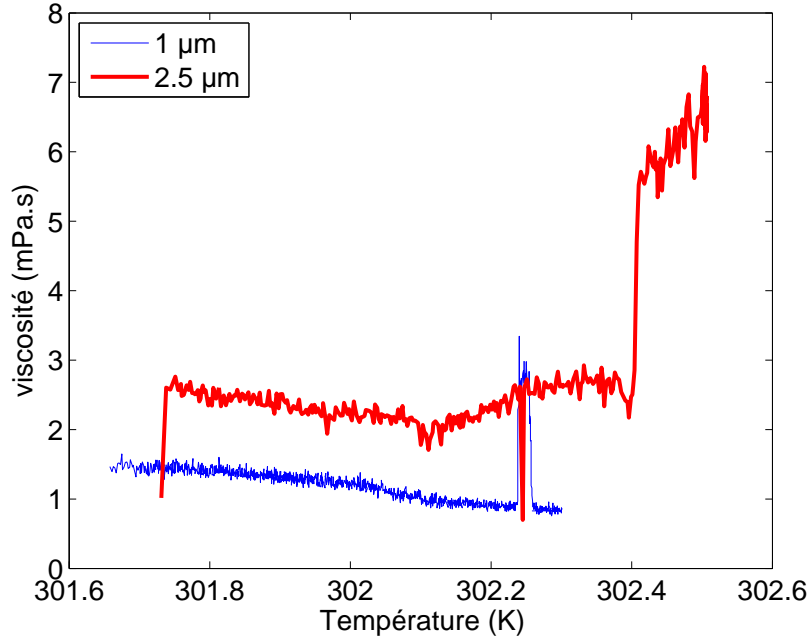


FIGURE 5.5 – Evolution de la viscosité calculée selon la technique décrite dans le texte pour deux billes respectivement de $1\text{ }\mu\text{m}$ et de $2.5\text{ }\mu\text{m}$ en fonction de la température dans le même mélange eau/C12E5 à l'approche de la température critique. La calibration en position associée est une calibration à la mire. La différence entre les valeurs obtenues est due au changement du facteur de calibration car le changement de taille de bille nécessite une modification du système optique pour pouvoir suivre correctement son image.

On utilise ensuite cette même méthode pour mesurer la viscosité du mélange eau/micelle. Les résultats sont tracés figure 5.5 pour deux billes, l'une de $1\text{ }\mu\text{m}$ de rayon et l'autre de $2.5\text{ }\mu\text{m}$. Ce sont les résultats bruts sans recalage de la viscosité par recalibration a posteriori ni de la température de transition. Les courbes ne se recalent pas en viscosité probablement en raison du changement du facteur de calibration (modifié ici, car les billes sont de taille différentes donc le réglage optique aussi). A basse température, autour de 301.9 K, on ob-

serve une décroissance monotone de la viscosité qui est le comportement attendu dans l'eau donc aussi pour un milieu constitué essentiellement d'eau (98.8% en masse). En revanche, on aperçoit dans les deux cas, un saut de viscosité à la transition. Le milieu devient plus visqueux pour la bille, c'est-à-dire, la bille diffuse moins bien, ce qui est exactement l'effet attendu. De plus, pour des températures un peu en-deça de la transition, on observe déjà un changement de comportement de la viscosité qui décroît moins vite dans le cas de la bille de $1\text{ }\mu\text{m}$ et qui augmente pour celle de $2.5\text{ }\mu\text{m}$. On ne comprend pas encore pourquoi l'effet semble plus important sur la grande bille. Cette effet pourrait déjà illustrer les prémices d'une diffusion brownienne biaisée à l'approche du point critique. Il est difficile de conclure sur ce qui se passe après la transition, car la dynamique est alors dominée par les phénomènes de coalescence de gouttes des différentes phases et sans image directe du milieu et de la bille, il est difficile d'interpréter les résultats de viscosité.

Ces résultats prometteurs doivent maintenant être améliorés en essayant d'avoir un milieu plus reproductible, notamment en ce qui concerne la valeur absolue de la viscosité et des mesures pour des billes de différentes tailles. On a rajouté au montage expérimental une mesure de l'image du milieu pour pouvoir contrôler simultanément l'état du milieu, afin de savoir si on a passé la transition ou pas même si, en raison de la résolution du microscope, on verra la transition probablement un peu après qu'elle soit apparue.

5.3 Interaction entre des particules à l'approche du point critique

5.3.1 Force de Casimir critique

Comme nous l'avons vu en introduction, l'effet Casimir critique est une extension aux fluctuations thermiques de l'effet Casimir quantique. A l'approche du point critique d'une transition de phase d'un mélange binaire, les fluctuations du paramètre d'ordre ϕ ont une longueur de corrélation $\xi = \xi_0 \left(\frac{T-T_c}{T_c} \right)^{-\nu}$ qui peut atteindre expérimentalement le micromètre - ϕ est défini au chapitre 3 et est donné par la différence entre la composition locale et la composition critique - . On peut donc confiner ces fluctuations entre deux surfaces et ainsi induire une force d'interaction entre les surfaces appelée force de Casimir critique. La valeur de cette force dépend de la longueur de corrélation ξ c'est-à-dire de l'approche à la température critique T_c . En s'approchant pas à pas du point critique en température, on a un moyen d'observer l'évolution de cette force.

Dans la géométrie classique d'un confinement entre deux plans de surface en regard S et séparés d'une distance L , la force de Casimir f_C s'exprime comme :

$$\frac{f_C}{k_B T} = \frac{S}{L^3} \vartheta(\epsilon(L/\xi_0)^{1/\nu}) \quad (5.9)$$

où $\epsilon = \frac{T-T_c}{T_c}$; ν est l'exposant critique lié à la longueur de corrélation qui vaut $\nu = 0.63$ dans le modèle d'Ising 3D et ϑ est une fonction d'échelle universelle.

Le signe de cette force dépend des conditions sur les surfaces. Dans le cas des mélanges binaires, ceci s'exprime physiquement par une différence d'adsorption de chacune des deux phases sur les surfaces. On appelle (+) une surface qui a une préférence pour la phase $\phi > 0$ et (-) celle qui a une préférence pour la phase $\phi < 0$. Dans le cas de conditions limites symétriques (+, +) ou (-, -), la force de Casimir critique est attractive. Dans les

2. Je me suis placée directement dans le cas où la phase homogène est à basse température et on approche le point critique par les basses températures.

cas asymétriques $(-, +)$ elle est répulsive. Dans les vrais mélanges, on doit parfois aussi tenir compte des effets d'ions en solution. Pousaneh *et al.* [95] ont montré que ça pouvait changer le signe de l'interaction.

Des mesures indirectes de cette force ont été réalisées sur des films minces d'hélium près du point critique de la transition liquide-vapeur [96],[97]. En approchant la transition par le côté vapeur, on favorise sur un substrat bien choisi l'apparition d'un film de mouillage d'hélium avant d'avoir atteint la transition dont les coordonnées en pression et en températures sont données par les valeurs dans le volume. L'épaisseur de ce film de l'ordre du micromètre et qui doit finir par diverger à l'approche de la transition, présente à un certain point une contraction anormale de son épaisseur en raison des fluctuations du paramètre d'ordre qui deviennent de la taille de l'épaisseur du film. Des effets similaires ont été observés par B. Law [98] dans des films minces de mélanges binaires critiques.

Dans les mélanges binaires, des observations d'interactions entre les colloïdes dépendantes de la température ont été observées [99] et [100].

Hertlein *et al.* [18] et [101] ont fait une mesure directe du potentiel d'interaction entre une sphère et un plan dans un mélange binaire critique eau-lutidine. La distance entre le plan et la sphère est déterminée en microscopie par réflexion totale interne (TIRM). Le principe est d'utiliser une onde évanescente produite par cette réflexion totale sur le plan pour éclairer une sphère qui va alors diffuser la lumière. Comme l'intensité de l'onde évanescente varie de façon importante avec la distance au plan inférieur, en mesurant l'intensité diffusée par la sphère, on a accès précisément à la distance de la bille par rapport au plan. En laissant la bille diffuser librement perpendiculairement à la surface, on obtient, à partir de la densité de probabilité des positions de la bille, le potentiel d'interaction entre la bille et la surface. Ces expériences ont été réalisées à plusieurs températures et avec différents traitements de surface de façon à observer les cas symétriques $(+, +)$ et antisymétriques $(+, -)$. Ils ont développé un modèle de la force de Casimir pour une géométrie sphère-plan à partir de l'approximation de Derjaguin. Ils ont obtenu un très bon accord théorie-expérience.

Peut-on tenter une expérience similaire avec deux billes piégées dans des pinces optique? D'après les travaux de Gambassi [18], on a une forme analytique approchée de la force de Casimir critique dans le modèle sphère-plan. Pour passer au modèle sphère-sphère, il suffit de diviser par deux cette force. Ceci résulte des approximations de Derjaguin. Dans le modèle sphère-plan, l'énergie potentielle de Casimir est donnée par l'équation suivante :

$$Ep_{Csp} = -\frac{Rk_B T}{X} \vartheta_{sp} \left(\epsilon \left(\frac{X}{\xi_0} \right)^\nu \right) \quad (5.10)$$

où X est la distance entre la surface de la sphère et le plan et où la fonction universelle est donnée par :

$$\vartheta_{sp} = 2\pi A \frac{X}{\xi} \exp \left(-\frac{X}{\xi} \right) \quad (5.11)$$

où $A = 1.5$ ou $A = 1.16$ selon les approximations effectuées. Cette approximation est valide tant que $\frac{X}{\xi} > 1$. Notons que la fonction universelle possède un maximum en ce point. Cela signifie que la force de Casimir n'est pas maximale au point critique mais un peu avant en température. Pour avoir la force de Casimir associée, il suffit de dériver le potentiel de la façon suivante :

$$f_{Csp} = -Rk_B T \frac{d\vartheta_{sp}/X}{dX} = \frac{Rk_B T}{X^2} 2\pi A \left(\frac{X}{\xi} \right)^2 \exp \left(-\frac{X}{\xi} \right). \quad (5.12)$$

Les puits de potentiel engendrés par la pince optique ont une raideur typique de l'ordre du $\mu\text{N}/\text{m}$. On peut donc calculer la force de Casimir normalisée par la raideur du puit

de potentiel pour avoir une idée de l'ordre de grandeur du déplacement qu'on pourrait obtenir en raison de la présence de la force de Casimir entre les particules. On trace cette courbe figure 5.6 pour les valeurs suivantes : $\xi_0 = 3 \text{ nm}$, $\Delta T = 1 \text{ K}$, $R = 1 \mu\text{m}$, $k = 1 \times 10^{-6} \text{ N/m}$ et $T_c = 300 \text{ K}$. Les déplacements engendrés sont de l'ordre de plusieurs

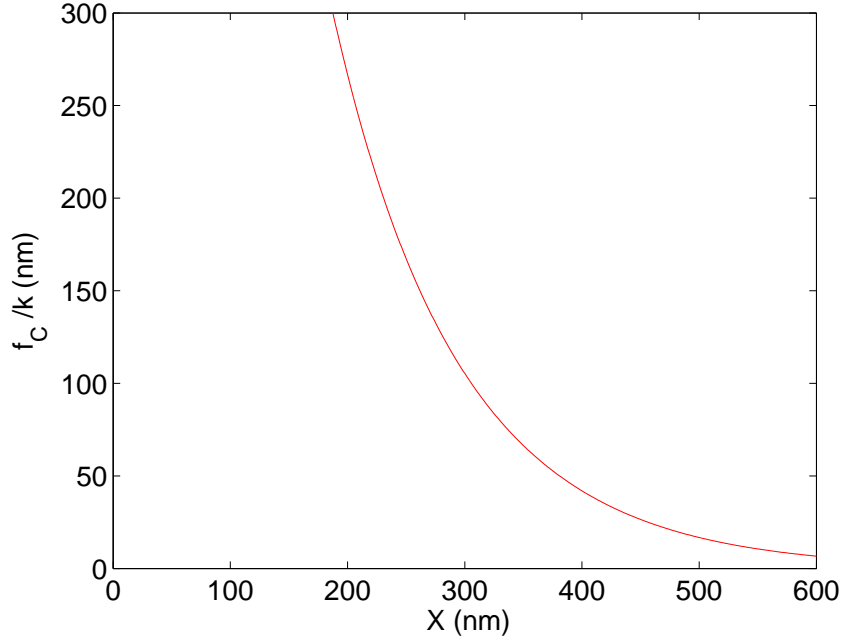


FIGURE 5.6 – Courbe théorique de la force de Casimir dans le modèle sphère-sphère normalisée par la raideur typique d'un piège optique ($k = 1 \times 10^{-6} \text{ N/m}$) pour un écart au point critique de 1 K, $\xi_0 = 3 \text{ nm}$ et un rayon de bille de $1 \mu\text{m}$ en fonction de la distance entre les surfaces des sphères.

dizaines de nanomètres, ce qui est parfaitement mesurable avec notre système expérimental.

Nous avons donc essayé de mesurer l'effet de cette force d'interaction dans notre système expérimental de billes piégées par des pinces optiques. Nous allons présenter les résultats préliminaires obtenus.

5.3.2 Mise en évidence d'une interaction dans les mélanges eau/micelles

Un mélange eau/C12E5 à 1.2 % en micelle a été préparé selon la procédure habituelle et on y a introduit des billes d' $1 \mu\text{m}$ de rayon (taille commerciale). Nous avons ensuite réalisé des paliers de température dans l'ordre suivant : 22.6°C , 28°C , 28.5°C , 29°C , 28.8°C et 28.3°C . On attend la stabilisation de la température une dizaine de minutes avant de commencer les mesures. A 29°C , le milieu a transité (deux phases) et il est revenu dans un état homogène à 28.8°C . Les deux billes sont piégées dans un double puit réalisé en balayant le faisceau laser sur deux positions à la fréquence de 10 kHz. L'écart entre les deux faisceaux est maintenue fixé par l'AOD contrôlé lui même par un convertisseur numérique analogique. A une tension correspond un écartement entre les faisceaux. Cependant, même si sur cette plage, un faisceau laser unique présente un comportement linéaire entre la tension appliquée et son déplacement, la relation entre l'écartement des puits de potentiel

et la tension appliquée n'est pas linéaire. Ceci peut être dû au balayage du faisceau mais aussi au recouvrement des faisceaux lasers. Nous en reparlerons plus précisément dans le paragraphe 5.3.2.3. C'est pourquoi nous choisissons de nommer les distances entre billes par la tension imposée au déflecteur acousto-optique plutôt que par la distance en micromètre entre les puits qui est mal définie. Cela dit pour fixer les idées, on fixe les distances entre les centre des billes entre $2\mu\text{m} \rightarrow 5V$ et $3.6\mu\text{m} \rightarrow 8V$.

5.3.2.1 Les corrélations

On a tracé figure 5.7 la corrélation entre les positions de chacune des billes à plusieurs distances de puits de potentiel imposés. Même si la corrélation est difficile à interpréter quantitativement, elle est suffisamment sensible pour donner des informations qualitatives sur le comportement des billes. En s'appuyant sur les travaux de Quake [102] et de Berut [103], voilà les informations globales qu'on peut en tirer dans le cas des liquides simples. Sur la dernière image de la figure 5.7, sont notées les trois caractéristiques essentielles de la fonction de corrélation :

- corrélation croisée à temps nul : elle doit être nulle si le bruit imposé sur chacune des deux billes est delta corrélé en zéro. Sinon, elle est non nulle. Intuitivement, on comprend que plus les billes sont proches et collées, plus elles se corréleront à temps nul et c'est ce qu'on remarque effectivement.
- profondeur du puit d'anticorrélation : ce terme est moins intuitif mais il correspond à l'intensité de l'interaction hydrodynamique entre les billes. Plus les billes sont proches, plus l'interaction est importante.
- temps caractéristique d'anticorrélation : ce temps caractéristique est lié à la viscosité du milieu. On peut le construire de la façon suivante : $T_\chi \approx 2\pi\sqrt{6\pi\eta R/k}$. Plus la viscosité est grande, plus ce temps est grand.

Avec ces interprétations, il est difficile de discerner comment devrait s'exprimer une interaction de type Casimir, si elle doit s'exprimer plutôt dans la corrélation à temps nul ou plutôt dans le puit d'anticorrélation. En revanche, on peut remarquer une chose très nette et très importante pour la suite des expériences : les courbes en carrés noirs correspondent aux données prises au delà du point critique, dans un mélange démixé. Leur comportement en terme d'interaction hydrodynamique est très différent des autres cas. Ceci n'est pas étonnant puisque les deux billes se trouvaient emprisonnées dans une des deux phases. D'autre part, les courbes à 28.8°C et 28.3°C en ronds rouges et points mauves qui sont prises dans un mélange homogène un peu après avoir retraversé la transition, ont des comportements très différents que les courbes prises dans la même gamme de température une demi heure avant. Le changement principal est la différence de temps caractéristique d'anticorrélation et donc de viscosité. Ce comportement donne une information très importante pour pouvoir faire des expériences reproductibles. Le système après avoir traversé deux fois la transition a un temps de relaxation non négligeable (au delà de l'heure). Il est donc très important de toujours faire les mesures en s'approchant du point critique sans le traverser. On pouvait s'en douter, mais on en a maintenant la preuve flagrante.

5.3.2.2 Les densités de probabilité des différences de position

On peut également tracer figure 5.8 l'histogramme de la différence de position entre les deux billes en fonction de la température et de la position imposée entre les deux puits de potentiel. Si l'intégrale de l'histogramme est normalisée à 1 comme c'est le cas figure 5.8, on obtient la fonction de probabilité des différences des positions *pdf* qui donne alors accès

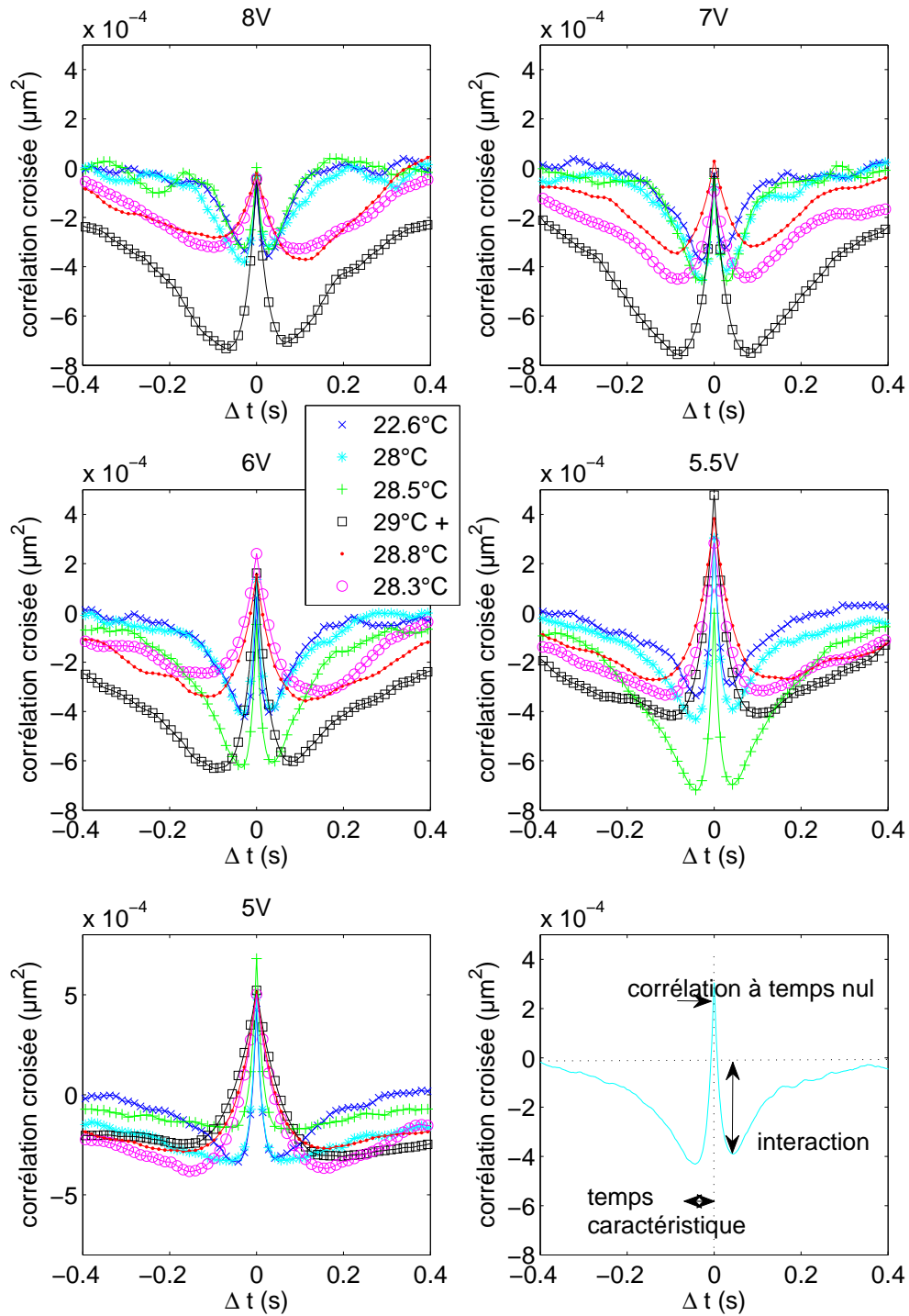


FIGURE 5.7 – Corrélation temporelle entre deux billes piégées de $1\mu\text{m}$ dans un mélange eau /C12E5 critique calculée pour plusieurs distances entre les pièges (noté par le Voltage de $8\text{V} \approx 3.6\mu\text{m}$ à $5\text{V} \approx 2\mu\text{m}$) et pour plusieurs températures effectuée chronologiquement dans cet ordre : 22.6°C , 28°C , 28.5°C , 29°C , 28.8°C et 28.3°C . La transition a été dépassée à 29°C et on est revenu dans une phase homogène à 28.8°C .

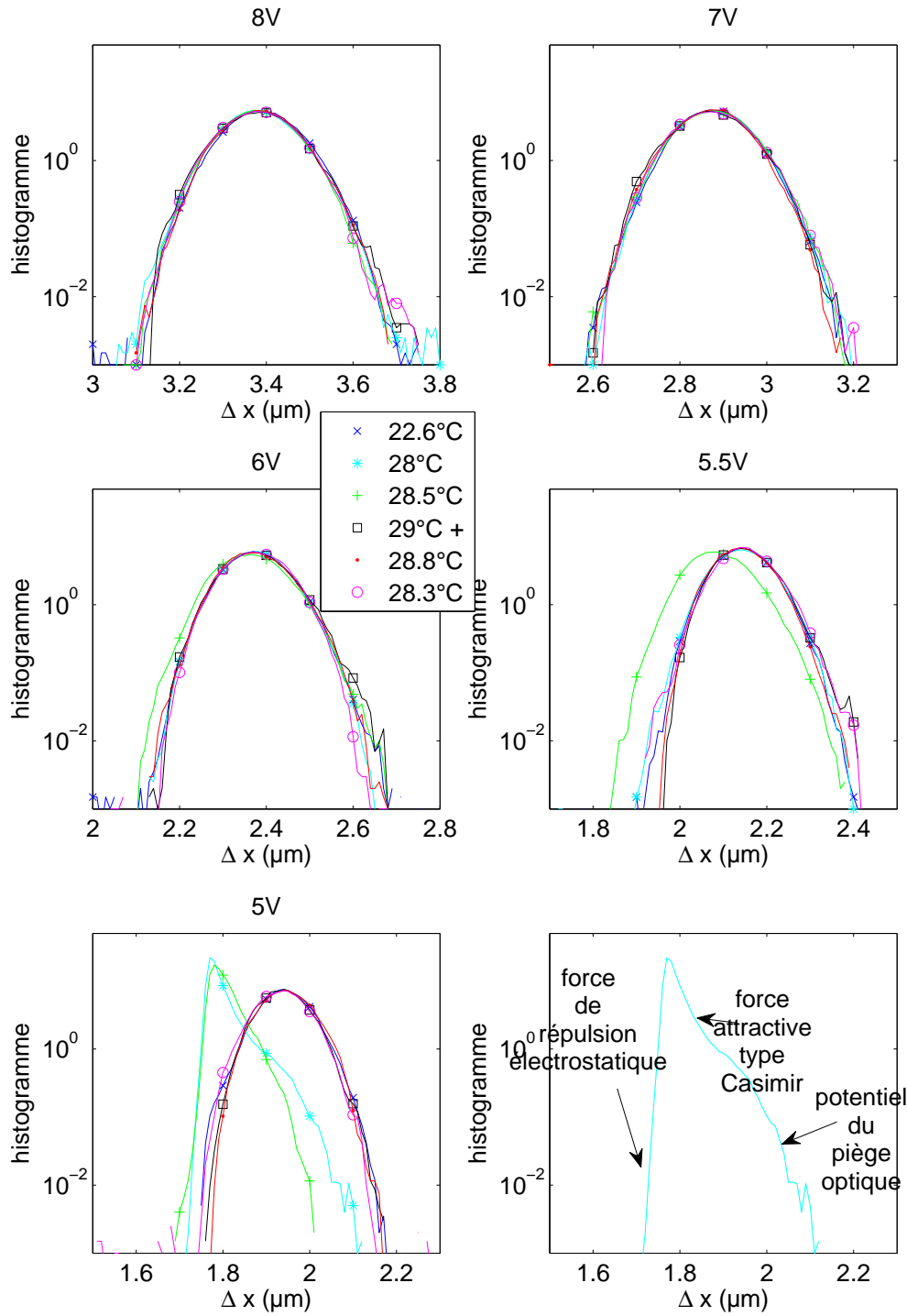


FIGURE 5.8 – Densité de probabilité de la différence de position (*pdf*) entre deux billes piégées de $1\mu\text{m}$ dans un mélange eau /C12E5 critique calculée pour plusieurs distances entre les pièges (noté par le Voltage de $8\text{V} \approx 3.6\mu\text{m}$ et $5\text{V} \approx 2\mu\text{m}$) et pour plusieurs températures effectuée chronologiquement dans cet ordre : 22.6°C , 28°C , 28.5°C , 29°C , 28.8°C et 28.3°C . La transition a été dépassée à 29°C et on est revenu dans une phase homogène à 28.8°C . La figure en bas à droite reproduit la *pdf* à 28°C et 5V .

au potentiel d'interaction U par la relation de Boltzmann :

$$pdf = \exp(-U/k_B T) \quad (5.13)$$

U comme tout potentiel est défini à une constante près. On remarque que pour les deux écartements les plus importants (8V et 7V) on n'observe pas de différence sur les histogrammes. Cela souligne déjà qu'on a accès à des informations assez différentes en traçant la corrélation croisée et la densité de probabilité des différences des positions. En revanche, pour les puits séparés de 6V, 5.5V et 5V, on voit que les données plus proches du point critique en température c'est à dire à 28.5°C et même à 28°C pour la dernière courbe, ont un comportement qui dévie des données à l'ambiante et également des données proches du point critique mais qui ont été prises après la transition, donc, comme on l'a vu précédemment, dans un milieu qui n'est pas revenu à l'équilibre.

Est-ce que cette déviation correspond au comportement attendu par la présence d'une force de Casimir attractive? Intuitivement, on penserait que oui puisque la densité de probabilité semble augmenter pour les petites valeurs d'écartement des billes, ce qui traduit une force attractive entre les billes.

Sur les courbes à 28 °C et à 28.5 °C séparés de 5V (environ 2 μ m) la forme de la courbe est très dissymétrique, cela pourrait s'expliquer de la façon suivante : la partie raide pour les petites distances entre les billes peut correspondre à la force de répulsion électrostatique entre les billes, gouvernée par la longueur de Debye qui décroît exponentiellement [104]. Son rayon d'action est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres dans les liquides non-ioniques. Pour les plus grands ΔX , on retrouve la forme parabolique du piège optique. Pour les ΔX intermédiaires, il pourrait s'agir d'un comportement du au potentiel de la force de Casimir.

Calculons donc explicitement cette forme et essayons un ajustement des données pour voir si les ordres de grandeur sont les bons. On n'ajustera pas la partie répulsive en exponentielle car le nombre de point n'est pas suffisant pour avoir une bonne estimation des facteurs.

A partir de l'équation 5.10, on peut calculer le potentiel complet dû à Casimir E_C et aux puits de potentiel E_P pour deux billes dont les surfaces sont séparées de ΔX_s :

$$U(\Delta X_s) = E_C + E_P = -\frac{R}{2\Delta X_s} A 2\pi k_B T (\Delta X_s / \xi) \exp(-(\Delta X_s / \xi)) + \frac{K}{2} (\Delta X - \Delta X_0)^2 + \mathcal{C} \quad (5.14)$$

où K est la raideur effective des deux puits ($K = k/2$ si k est la raideur d'un puit) et ΔX_0 la distance entre les deux puits à l'équilibre. On a $\Delta X = 2R + \Delta X_s$ et $\Delta X_0 = 2R + \Delta X_{0s}$. \mathcal{C} est une constante arbitraire. L'équation se réécrit alors :

$$U(\Delta X_s) = E_C + E_P = -\frac{R}{2} A 2\pi k_B T / \xi \exp(-(\Delta X_s / \xi)) + \frac{K}{2} (\Delta X_s - \Delta X_{0s})^2 + \mathcal{C} \quad (5.15)$$

On a ainsi plusieurs paramètres d'ajustement dont on va en fixer certains : $\epsilon = \Delta T / T_c$ pour lequel on prend $\Delta T = 0.9$ K et $T_c = 302$ K. On connaît aussi la raideur $K = 1.2 \times 10^{-6}$ N/m que l'on a estimé à partir de la variance calculée à la température ambiante pour des puits séparés de 5V. En revanche, je laisse libre le rayon de la bille qui même s'il est donné à 1 μ m par le fournisseur, ne correspond pas aux données que l'on a en fonction de ΔX (on aurait une interpénétration des billes!). Donc soit les billes sont par hasard notoirement plus petites, soit il y a une erreur dans la calibration entre la taille réelle et la taille des pixels de la caméra. Cette calibration a été effectuée il y a quelque temps grâce à une mire placée au point focal de l'objectif de microscope mais il est probable que le grandissement ait été modifié par des manipulations inconsidérées des lentilles

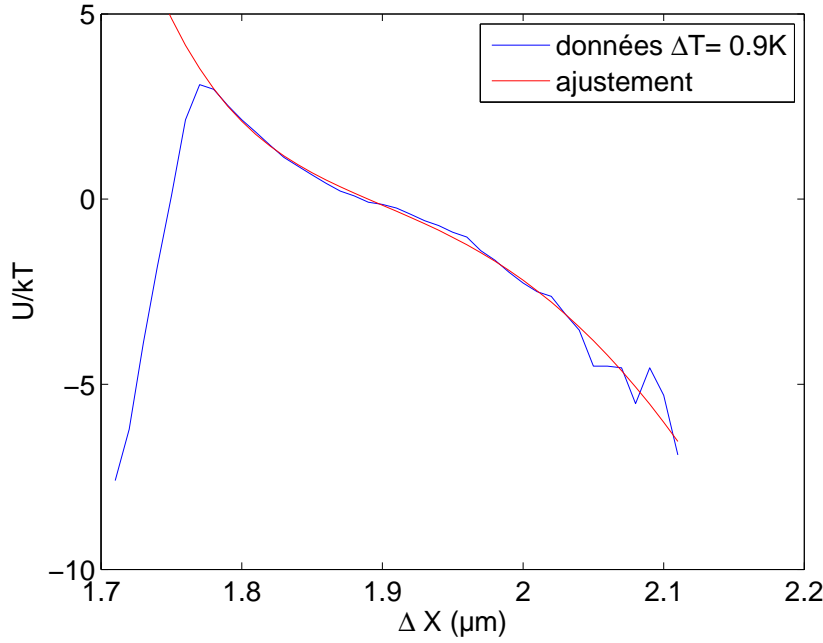


FIGURE 5.9 – Densité de probabilité de la différence de position (*pdf*) entre deux billes piégées de $1\text{ }\mu\text{m}$ dans un mélange eau /C12E5 critique pour un écartement entre les puits d'environ $2\text{ }\mu\text{m}$. En rouge, c'est l'ajustement par un potentiel de Casimir entre deux sphères et un potentiel quadratique pour le piège optique à partir de l'équation 5.15

de focalisation (infynytube) qui permettent la focalisation sur la caméra. Finalement, je laisse libre ξ_0 , ΔX_{0s} , R et \mathcal{C} . Après un ajustement des points entre $1.8\text{ }\mu\text{m}$ et $2\text{ }\mu\text{m}$, j'obtiens comme ajustement la courbe en rouge et les valeurs suivantes pour les paramètres : $R = 0.82\text{ }\mu\text{m}$, $\xi_0 = 2.43\text{ nm}$ et $\Delta X_{0s} = 300\text{ nm}$. A part la valeur du rayon qui est plus petite que la valeur commerciale de $1\text{ }\mu\text{m}$ comme on l'a expliqué précédemment, les deux autres paramètres semblent raisonnables. Dans la littérature, ξ_0 varie entre 1 et 3 nm [60].

Ces premiers résultats sont très encourageants et tout porte à croire que l'effet que l'on observe sur la *pdf* est bien l'effet Casimir. Pour que l'expérience soit complète, outre le problème de calibration à régler, il faut maintenant être capable de voir une évolution claire de la valeur de cette force en fonction de la température. De plus, il faut se méfier de la déformation des puits de potentiel quand ils sont à ces distances très proches. C'est ce dont on va discuter dans le paragraphe suivant.

5.3.2.3 Distance entre les puits

Dans la plage d'utilisation du déflecteur acousto-optique qu'on utilise, on a une relation linéaire bien vérifiée entre la position du faisceau et la tension appliquée. Au premier abord, il nous semblait évident que, lorsqu'on réalise deux puits en imposant un signal carré à 10 kHz, l'écart entre la position des deux puits serait également linéaire avec la tension imposée. On a tracé figure 5.10 la différence moyenne de la position entre les deux billes en fonction de la tension appliquée pour le jeu de données du paragraphe précédent. Les points ronds correspondent aux données à température ambiante. Les points sont alignés mais ne passent pas par le point (0,0) comme le fait la courbe attendue en trait plein. A température ambiante, où il ne doit pas y avoir d'effet Casimir, les positions d'équilibre

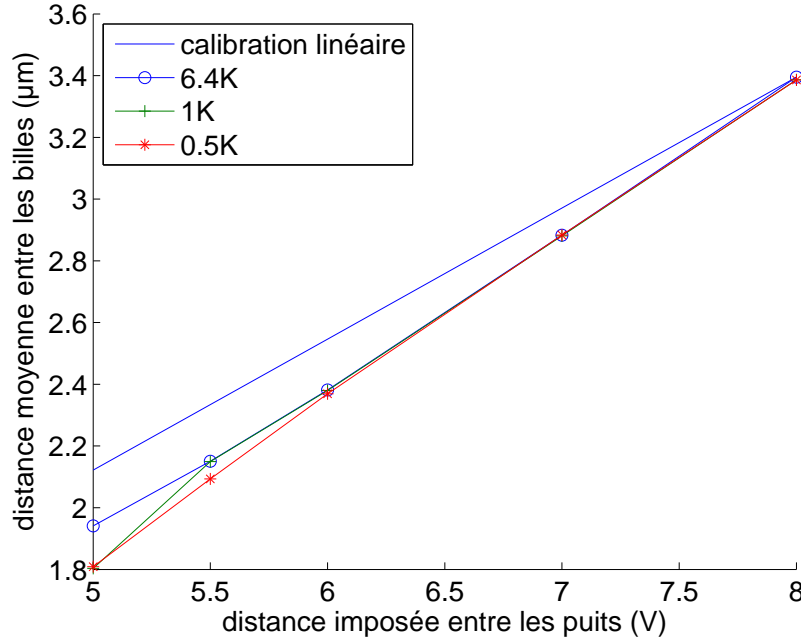


FIGURE 5.10 – Distance moyenne entre deux billes piégées de $1\mu\text{m}$ dans un mélange eau /C12E5 critique en fonction de la tension appliquée pour fixer l'écart entre les puits et de l'écart à la température critique. En trait plein est rajouté la droite passant par le point à 8 V à l'ambiante et le point (0,0) qui serait donc l'écartement entre les puits s'il variait de façon linéaire avec la tension imposée.

des puits se rapprochent plus vite que leur position centrée imposée par le voltage. Cela peut être dû au recouvrement partiel entre les deux puits de potentiel mais également à l'effet du balayage. Dans les deux cas, cela déforme le potentiel quadratique de chacun des puits, et donc il faut être vigilant lorsqu'on ajuste la courbe de potentiel. Cet effet de la déformation des puits se voit sur la figure 5.8 sur laquelle on peut observer une augmentation de la raideur effective K lorsqu'on rapproche les billes.

Sur la figure 5.10, on a également tracé la distance moyenne entre les billes pour différents écarts à la température critique, et comme on le voyait déjà sur la *pdf*, on remarque qu'en moyenne les billes sont plus proches lorsqu'on se rapproche du point critique.

Une des idées que nous avons eu pour augmenter l'effet de l'interaction est de regarder l'interaction entre une bille piégée par le laser et un objet plus gros. Ces différents montages sont présentés en annexe 6.3.

5.4 Conclusion sur les expériences préliminaires autour du point critique

Les expériences que j'ai présentées dans ce dernier chapitre sont encourageantes. On a observé une augmentation de la viscosité à la transition qui pourrait être interprétée comme une diffusion ralentie en présence d'un potentiel aléatoire. On a observé également une interaction entre deux particules et le potentiel d'interaction semble être du même ordre de grandeur que la force de Casimir attendue. Cela dit, des améliorations doivent encore être effectuées sur les montages.

Tout d'abord, il faut trouver une façon de calibrer au mieux la distance absolue parcourue par la bille. La calibration se fait avec une mire dans le plan focal de l'objectif, or, pour pouvoir bien suivre la particule, on regarde la bille à la caméra en étant un peu défocalisé et cette défocalisation optimale dépend du diamètre de la bille. Différentes techniques peuvent être utilisées comme par exemple une mesure de déplacement à la platine de translation calibrée. On peut aussi faire une mesure de la fréquence de coupure du spectre de la position de la bille et de sa variance dans de l'eau, et à partir de la viscosité de l'eau tabulée, retrouver la valeur de la raideur du piège. Il faut pour cela être sûr de la taille de la bille. En la comparant à la variance calculée en pixel², on obtient le facteur de calibration. C'est la technique traditionnelle de pinces optiques dans lesquelles la détection de la bille se fait par une mesure de déflexion laser grâce à une photodiode 4 cadrants. Ainsi on pourra quantifier au mieux l'effet de la force de Casimir. Il faut aussi s'attacher à mesurer soigneusement la déformation du double puit de potentiel dans de l'eau lorsqu'on rapproche les puits à des distances de l'ordre de $2\mu\text{m}$

On doit également faire attention à l'ordre dans lequel on prend les points en température sans dépasser la transition. Pour mieux la repérer, on est en train de rajouter une détection in situ de la température de transition qui varie d'un échantillon à l'autre et d'une transition à l'autre pour pouvoir recalculer les données en température en calculant l'intensité de l'image de microscope.

Pour compléter les mesures, on peut les faire sur plusieurs tailles de billes et extraire l'influence du rayon de la bille. Enfin, spécifiquement pour l'expérience de mesure de la viscosité, des expériences sont en cours dans lesquelles on place la bille dans un potentiel en mouvement circulaire de façon à parcourir les fluctuations de potentiel à plus grande vitesse. On s'attend à observer une modification de la viscosité qui dépend de la vitesse de la bille. Si on tourne la bille suffisamment vite, on se place alors également hors équilibre et on peut mesurer des effets semblables à ceux montrés en simulation numérique par Furukawa et *et al.* [105].

Conclusion et perspectives

Cette thèse s'est construite autour de mesures de fluctuations thermiques et critiques. Un des axes a été de mettre au point deux systèmes expérimentaux sensibles aux fluctuations thermiques de façon à avoir des sondes de microrhéologie pour étudier une série de fluides, des fluides complexes aux fluides critiques.

- Dans le chapitre 1, nous avons développé un système de microscope à force atomique à sonde fibrée de taille micrométrique. A l'origine, il était destiné à faire des mesures de microrhéologie dans les fluides opaques. Le dispositif AFM d'une sensibilité remarquable nous a permis d'acquérir des spectres de bruit thermique sur une grande gamme de fréquences. Grâce à cette sensibilité, nous avons pu détecter des effets délicats de couplage de mode entre la fibre et le microlevier AFM. Cet effet s'inscrit maintenant dans la longue liste des effets parasites qu'on peut rencontrer dans la microscopie à force atomique lorsqu'on fait des mesures avec des leviers fonctionnalisés (effet du revêtement, effet de masse ajoutée). La compréhension de ce système dans sa globalité nous a tout de même permis de retrouver des résultats cohérents de microrhéologie dans les fluides simples (nécessité d'une calibration en vue d'une mesure de viscosité locale). Pour aller au-delà dans la compréhension de la mécanique du levier, il faudra changer le type de sonde.

- Dans le chapitre 2, c'est un système de mesure à sondes multiples qui a été développé : la microscopie dynamique différentielle (DDM). Ce système a l'immense intérêt d'être très peu coûteux et facile à mettre en place. On peut extraire rapidement des informations sur la diffusion d'une assemblée de particules. Pour pouvoir utiliser cette méthode en présence de dérives telles que la convection, on a développé une méthode d'analyse similaire à celle trouvée quasiment en parallèle par une autre équipe de recherche. Il s'agissait de discrétiser l'analyse des données en fonction de l'orientation de la diffusion. Dans leur cas, il fallait distinguer deux valeurs du coefficient de diffusion selon que la particule se déplaçait parallèlement ou perpendiculairement au champ magnétique appliqué. Dans notre cas, il s'agissait de traiter le mouvement brownien avec une dérive supplémentaire. Cette analyse ne fonctionne pas si la convection a une direction qui fluctue au cours du temps trop rapidement par rapport à la diffusion. Malgré sa puissance en raison d'une accumulation de la statistique de façon bien plus efficace que le suivi de particules, cette méthode n'est pas encore très sensible à de petites modifications du coefficient de diffusion. Néanmoins, il y a des pistes à étudier en améliorant le système de stabilisation en température et en utilisant des particules plus petites dans des fluides moins visqueux. Les temps d'observation seront donc nécessairement moins longs et les phénomènes de dérive moins contraignants.

Le deuxième axe de la thèse visait plus précisément à faire des mesures dans des fluides critiques.

- Le chapitre 3 est un chapitre essentiel d'un point de vue expérimental dans le déroulement de cette thèse. Pour faire des mesures autour du point critique d'une transition de phase, il faut un échantillon. Le choix de cet échantillon est loin d'être trivial. Nous nous sommes arrêtés sur des mélanges binaires polymère/solvant (PMMA/octanone) et

eau/micelle (eau/C12E5) essentiellement pour des raisons de longueur de corrélation (ξ_0 de quelques nanomètres) et pour leur température critique proche de l'ambiante. Une fois le mélange choisi, il faut apprendre à l'utiliser et pour cela, la meilleure méthode est d'essayer de retrouver ses caractéristiques (température et concentration critique, longueur de corrélation). Comme on a pu le constater, ce sont des mélanges délicats à préparer et à conserver. L'apprentissage de l'utilisation de ces mélanges a été un point fondamental qui nous a permis de comprendre leurs limites d'utilisation.

- Le chapitre 4 visait à tester la méthode de la mesure du déplacement d'une bille piégée dans une pince optique dans les fluides binaires. En faisant cette expérience, on s'est rendu compte que la présence du laser induisait la création et l'oscillation d'une des phases du mélange binaire. Intrigués par ce phénomène, on a tenté de trouver une explication et on a développé à partir de la littérature un petit modèle qui semble décrire ce comportement d'oscillation.

- Le chapitre 5 enfin regroupe les mesures préliminaires effectuées grâce à des billes micrométriques piégées dans une pince optique dans les mélanges binaires à l'approche du point critique. Deux types de mesures sont effectuées : une mesure visant à vérifier la modification du mouvement brownien d'une particule à l'approche de T_c et l'autre visant à mesurer le potentiel d'interaction de Casimir entre deux billes piégées. Ces résultats préliminaires sont encourageants puisqu'on observe dans les deux cas un effet mais ils doivent être améliorés pour obtenir des valeurs plus quantitatives.

Les perspectives à court terme de cette thèse sont nombreuses :

- Les mélanges binaires utilisés après une étude approfondie ont somme toute des comportements assez raisonnables par rapport à ce qu'on observe dans la littérature. En revanche, si on veut tester de nouveaux mélanges pour avoir des propriétés diélectriques intéressantes ou des longueurs de corrélation encore plus grandes (mélanges liquides/liquides) il pourrait être judicieux de développer l'expertise chimique au sein du laboratoire et d'installer un nouveau spectromètre de façon à ce que les mesures de diffusion statique et de diffusion dynamique deviennent des expériences de routine.

- En ce qui concerne les mesures d'AFM, il serait intéressant de travailler avec des sondes vraiment différentes en rapport d'aspect et/ou en taille absolue de fibre pour essayer de s'affranchir du couplage de mode. Il faudrait de plus essayer de comprendre pourquoi le couplage de mode surévalue les valeurs de la masse et de la raideur dans l'air. Est-ce un modèle de couplage trop simple, ou liés à des effets de mouvements transverses de la fibre ou encore à un problème du modèle mécanique qui décrit une force dont le point d'application est déporté à l'extrémité de la fibre ? Toutes ces suggestions sont des pistes de réflexions.

- En ce qui concerne la DDM, il faut avoir un échantillon à observer de façon à déterminer dans quelles directions améliorer le montage. L'idée est de faire des mesures à l'approche du point critique dans des mélanges binaires avec de petites particules de quelques nanomètres de diamètre. Or, selon la taille des particules, on peut avoir besoin d'une caméra rapide ou très sensible. La stabilité en température pour éviter les gradients thermiques et la stabilité mécanique dépend également du temps d'acquisition et donc de la viscosité du milieu et de la taille des particules. Une collaboration avec S. Parola et M. Chaput est en cours pour obtenir des particules fluorescentes de très petite taille (quelques dizaines de nanomètres) avec des traitements de surface optimisés. Ces particules pourront ainsi être introduites dans les mélanges binaires. Cela nous permettrait d'avoir une mesure du coefficient de diffusion d'un ensemble de particules à l'approche du point critique.

- A ce stade, les expériences sur la pince optique sont les plus encourageantes. Il faut continuer dans cette direction en réglant le problème de calibration. Pour les mesures d'in-

teraction, on n'est pas loin d'obtenir une mesure propre du potentiel de Casimir. Pour les deux systèmes, interaction et diffusion, il faut finir d'implémenter l'automatisation du passage de la transition de phase et tester de façon plus reproductible la mesure sur plusieurs billes. Beaucoup d'expériences deviennent alors possibles : il suffit pour cela de faire bouger un des pièges. On peut alors faire des mesures du travail de la force de Casimir. On pourrait également tenter des mesures hors équilibre causées soit par une trempe au point critique, soit par une oscillation d'un des piège. On pourrait alors voir si les théorèmes de physique statistique à l'équilibre sont toujours valables, par exemple, s'il y a une violation du théorème fluctuation-dissipation.

Ce travail de thèse expérimental qui s'articule autour des fluctuations thermiques, a permis de mettre en place et développer de nouvelles expériences afin d'étudier les fluctuations critiques. Les résultats encourageants et les enjeux soulevés par les fluctuations critiques tant dans le domaine fondamental -questionnement sur les fluctuations confinées à l'équilibre et hors d'équilibre- que dans le domaine appliqué -force d'interaction de Casimir d'intensité réglable par la température - , nous poussent à continuer les expériences. Ces travaux sont de fait poursuivis dans l'équipe.

Annexe

6.1 Système de mesure de la déflexion du microlevier AFM

Dans cette partie de l'annexe, je détaille le montage expérimental qui permet de faire la mesure de la déflexion du microlevier AFM avec une grande précision ($1 \times 10^{-14} \text{ m}/\sqrt{\text{Hz}}$). Il y a deux grandes étapes distinctes : la partie séparation des faisceaux et la partie détection.

6.1.1 Séparation du faisceau par prisme de Wollaston

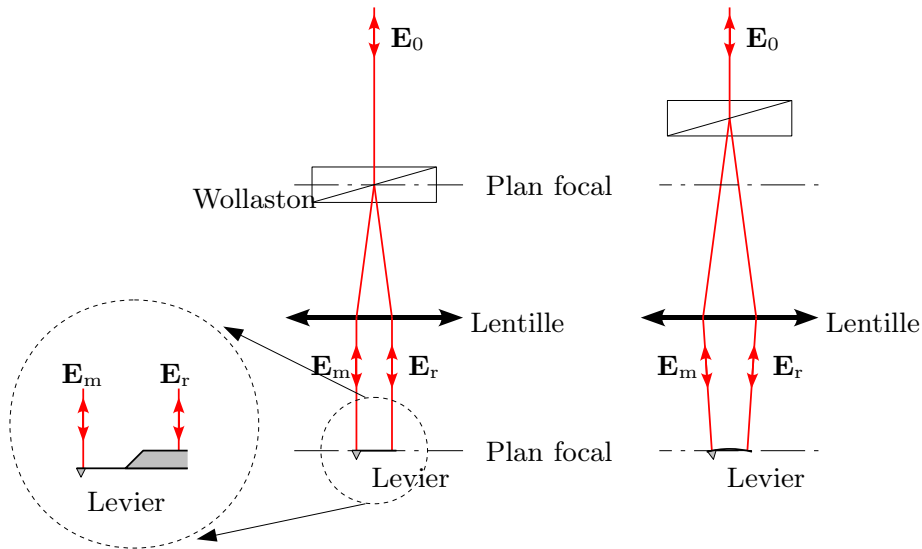


FIGURE 6.1 – Schéma de mesure en configuration Wollaston. Le wollaston sépare le faisceau incident parallèle en deux polarisations orthogonales (\mathbf{E}_r le faisceau de référence et \mathbf{E}_m le faisceau de mesure). Ces deux polarisations séparées spatialement sont focalisées grâce à la lentille sur le microlevier. Après réflexion sur le microlevier, les deux faisceaux sont recombinés spatialement par le Wollaston (mais ils n'interfèrent pas puisqu'ils n'ont pas la même polarisation). Si on décale le Wollaston par rapport au plan focal de la lentille, on a la possibilité de rattraper la courbure intrinsèque des microleviers.

Pour la séparation initiale du faisceau, plusieurs configurations sont possibles et j'ai choisi d'utiliser la configuration Wollaston pour l'ensemble de mes expériences (voir figure 6.1). La séparation du faisceau est réalisée par un prisme de Wollaston à 2° de divergence. Son effet est de séparer les faisceaux de polarisation orthogonale dans des directions différentes. Ensuite les faisceaux passent à travers une lentille de distance focale 30 mm. La lentille sert à faire focaliser le waist de chaque faisceau laser sur le levier. Maintenant, on peut déplacer la position du Wollaston par rapport à la lentille. Si on le met dans le plan focal objet de la lentille, les deux faisceaux se réfléchiront parallèles entre eux. Si on le décale un peu en amont ou en aval de ce plan, on aura deux faisceaux respectivement convergent ou divergent entre eux. Ceci est très utile car cela permet de compenser l'éventuelle courbure du microlevier. Nos microleviers sont souvent déformés car on les fonctionnalise avec des objets relativement lourds. Certains leviers possédant un revêtement sont par fabrication déjà courbés.

L'écartement des deux faisceaux est de l'ordre d'1 mm. Les réflexions du faisceau laser ont lieu sur l'extrémité du microlevier et son support fixe. Il y a une différence d'environ $300 \mu\text{m}$ de hauteur ce qui entraîne une légère défocalisation d'un des faisceaux. Mais dans la pratique, ce n'est pas gênant. La lentille est fixée sur deux moteurs qui permettent de la déplacer dans son propre plan. On peut donc avec ce montage très facilement déplacer le faisceau de mesure le long du levier, le faisceau de référence restant sur le support.

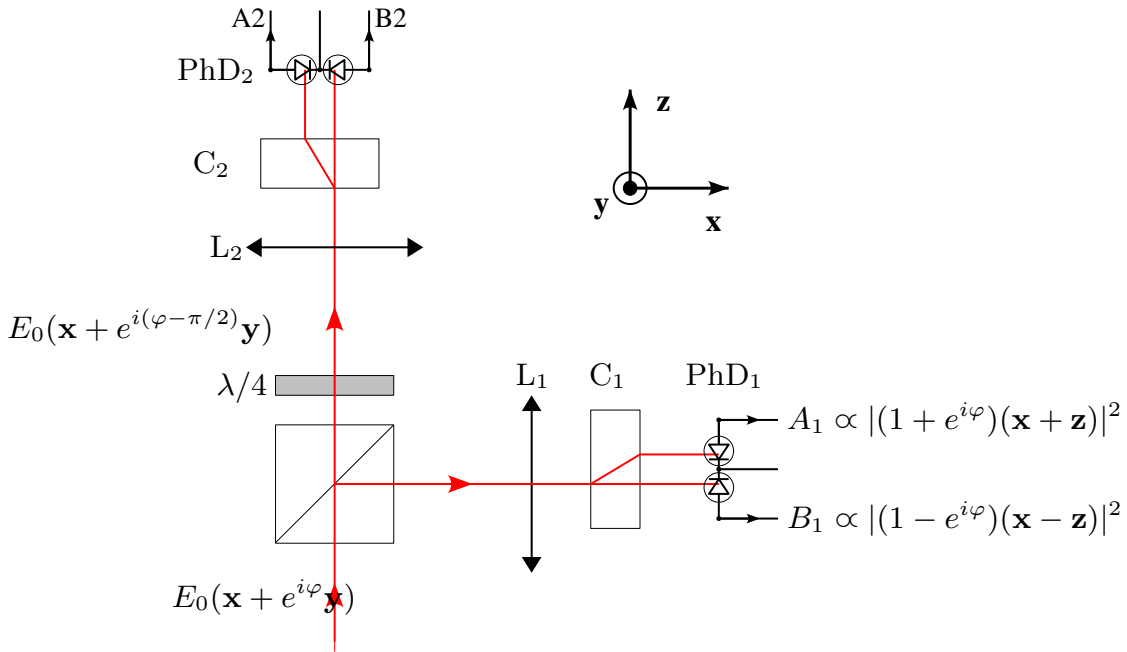


FIGURE 6.2 – Schéma de mesure d'analyse. Le rayon constitué de deux polarisations déphasées de φ provenant de la réflexion sur le microlevier est séparé spatialement en deux faisceaux par un miroir semi-réfléchissant dont chacun des bras est noté par l'indice 1 ou 2. C_1 et C_2 sont les calcites. PhD_1 et PhD_2 sont les photodiodes deux cadrants. $\lambda/4$ est une lame quart d'onde pour la longueur d'onde du laser.

6.1.2 Détection interférométrique par quadrature de phase.

Pour la partie détection, on utilise une technique interférométrique par quadrature de phase [35]. Les faisceaux laser déphasés de φ retraversent le Wollaston après réflexion sur le microlevier. Ils sont alors recombinaés spatialement, mais comme ils sont de polarisation orthogonales selon x et y , ils n'interfèrent pas encore (voir figure 6.2). Le faisceau recombinaé est alors séparé par un miroir semi-réfléchissant en deux bras de mesures.

Regardons ce qui se passe dans le bras de droite (indice 1) sur la figure 6.2. On insère dans ce bras une lame de calcite C_1 dont les lignes neutres sont à 45° des polarisations incidentes. La lame de calcite va donc recombinaer chaque polarisation sur ses deux directions propres $\mathbf{x} + \mathbf{z}$ et $\mathbf{x} - \mathbf{z}$ et les séparer spatialement, une fois en additionnant les amplitudes complexes A_1 et une fois en les soustrayant B_1 . Une photodiode deux cadrants récupère l'intensité de chacun des faisceaux émergeant de la calcite sans tenir compte de la direction de polarisation puisqu'elle n'y est pas sensible. En soustrayant ces deux contributions et en les normalisant par leur somme, on a accès au cosinus du déphasage $|1 + e^{i\varphi}|^2 - |1 - e^{i\varphi}|^2 = 2 + 2\cos(\varphi)$.

Dans l'autre bras interférométrique, on a ajouté une lame quart d'onde qui va déphaser de 90° une des polarisations incidentes. En suivant la même procédure que dans le bras 1, on mesure alors le sinus du déphasage car $|1 + e^{i(\varphi - \pi/2)}|^2 - |1 - e^{i(\varphi - \pi/2)}|^2 = 2 + 2\cos(\varphi - \pi/2) = 2 + 2\sin(\varphi)$.

Ainsi, on a linéarisé la détection interférométrique puisqu'on a accès au sinus et au cosinus du déphasage. La sensibilité de la mesure ne dépend plus de la phase absolue et on a une sensibilité bien inférieure à la longueur d'onde.

6.2 Procédure d'ajustement par un modèle d'oscillateurs couplés des spectres de leviers d'AFM fibrés

En raison du nombre élevé de paramètres libres dans le modèle d'oscillateur couplés, un ajustement brutal ne permet pas à l'algorithme basé sur la minimisation des carrés moyens de trouver un minimum convenable. C'est pourquoi j'ai développé un ajustement par itération qui donne des résultats tout à fait convenables. Les étapes sont représentées figure 6.3 sur la fibre B10s3 plongé dans de l'hexadecane à 40 μm de profondeur.

Etape 1 : on ajuste par un modèle d'oscillateur harmonique simple S^{SHO} tracé en rouge figure 6.3 1 en se limitant aux fréquences autour du pic de résonance du levier entre 20 kHz et 80 kHz. On a ignoré le bruit de base BGN mais on peut l'estimer en faisant une moyenne sur les points du spectre à haute fréquence.

Etape 2 : On soustrait des données expérimentales le modèle d'oscillateur harmonique obtenu à l'étape 1 de la façon suivante :

$$S_{\text{LOR1}} = \frac{S^{\text{exp}} - \text{BGN}}{S^{\text{SHO}}} - 1 \quad (6.1)$$

S_{LOR} est tracé en vert figure 6.3 2. D'après le modèle choisi dont on a rappelé l'équation 1.22, cela nous donne à γ près, le spectre de la fibre. On ajuste alors l'inverse de cette fonction par un polynôme d'ordre 2 et on obtient la courbe tracée en rouge.

Etape 3 : on soustrait aux données expérimentales de départ le modèle lorentzien obtenu à l'étape 2 de la façon suivante :

$$S_{\text{levier1}} = \frac{S^{\text{exp}} - \text{BGN}}{S_{\text{LOR}} + 1} \quad (6.2)$$

On obtient alors la contribution du levier à la résonance tracée en vert sur la figure 3 6.3. En comparant avec les données brutes tracées en bleu sur la même figure, on voit que les spectres se confondent logiquement autour de la résonance du microlevier mais pas de celle de la fibre. Néanmoins la suppression de la contribution de la fibre n'est pas parfaite puisqu'on voit vers 3 kHz un résidu de l'effet de la fibre. On ajuste ensuite par un modèle d'oscillateur harmonique simple sur l'ensemble de la plage de fréquence, les données S_{levier} .

Etape 4 : on refait l'étape 2 avec le nouvel ajustement S_{levier2} fait à l'étape 3 pour obtenir S_{LOR2} .

Etape 5 : on réitère l'étape 3 avec le nouvel ajustement S_{LOR2} obtenu à l'étape 4 pour obtenir S_{levier2} . Cette fois-ci, l'effet résiduel dû à la fibre autour de 3 kHz devient négligeable.

Etape 6 : on reconstruit à partir des modèles S_{levier2} et S_{LOR2} l'ensemble du spectre de la façon suivante :

$$S_{\text{tot}} = S_{\text{levier2}}(1 + S_{\text{LOR2}}) + \text{BGN} \quad (6.3)$$

et on le superpose aux données en bleu pour voir si l'ajustement est bon figure 6 6.3.

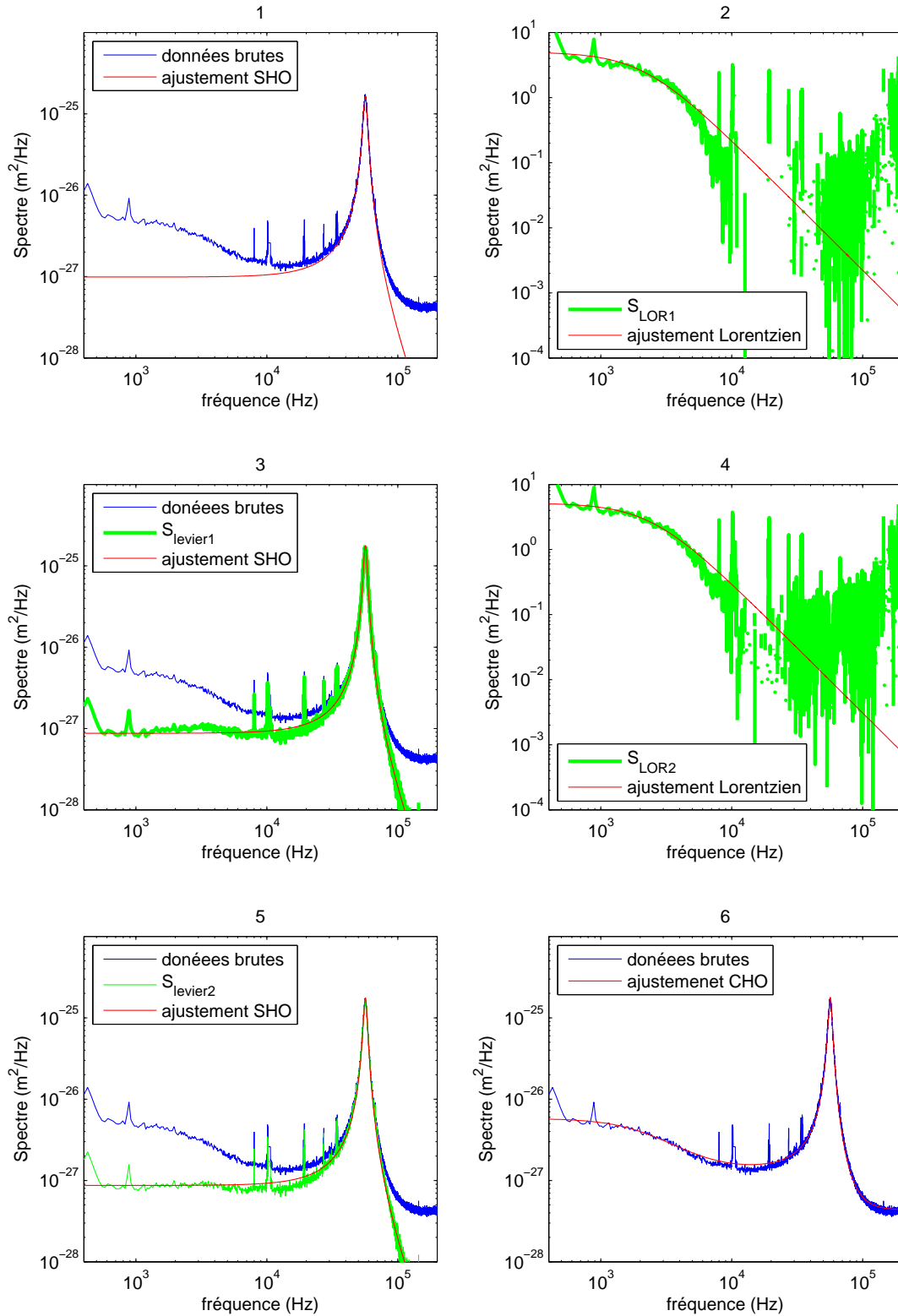


FIGURE 6.3 – Etapes d'ajustement du modèle d'oscillateur harmonique couplés pour une fibre plongée dans de l'hexadecane et une profondeur d'enfoncement de $40 \mu m$.

La procédure pour un ajustement CHO^b est similaire mais l'obtention du premier ajustement de la résonance du levier est un peu plus complexe. En effet, l'ajustement a du mal à pondérer les dépendances en ω et en $\omega^{3/2}$. C'est pourquoi, cette étape nécessite également de faire des itérations. On impose la raideur et la masse du levier à celle obtenues dans l'air. Dans une première étape, on laisse libre la dissipation à fréquence nulle γ_0 et le terme en \bar{B} . Puis on ajuste par un modèle affine le terme \bar{B} en fonction de h la profondeur d'enfoncement, en on impose cette condition pour l'ajustement suivant. A la deuxième étape, c'est γ_0 qu'on ajuste par un modèle affine en fonction de h et qu'on impose pour l'ajustement suivant. Après 4 procédures d'ajustement, on obtient un ajustement correcte de la fréquence de résonance de la fibre.

6.3 Interaction bille-plan

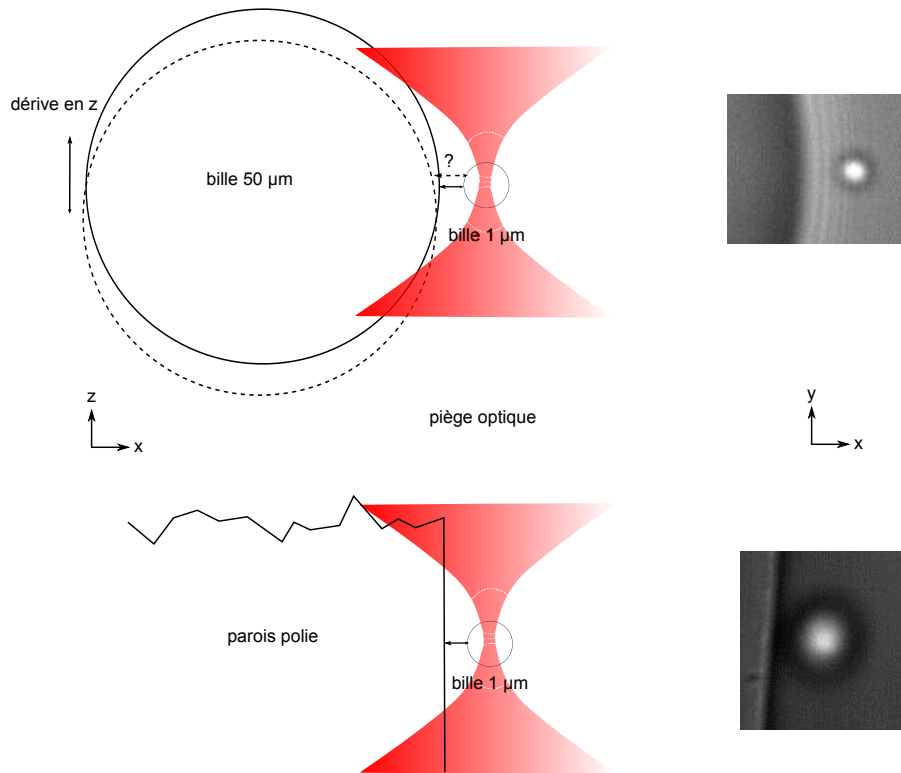


FIGURE 6.4 – Schéma de deux configurations que nous avons testé pour mesurer l'interaction de Casimir. A droite, on a les photos associées vues du dessus, les billes font dans les deux cas $1\text{ }\mu\text{m}$ de rayon. Dans les deux cas, la distance entre les surfaces est encore mal contrôlée et peu reproductible.

Une des idées que nous avons eu pour augmenter l'effet de l'interaction est de regarder l'interaction entre une bille piégée par le laser et un objet plus gros. Les deux montages différents utilisés sont représentés figure 6.4, l'un avec une grosse bille de $50\text{ }\mu\text{m}$ et l'autre avec un plan.

L'inconvénient de la solution avec une grosse bille, c'est qu'on ne connaît pas la distance entre les surfaces (ou les centres des billes) et que cette distance évolue au cours du temps à position du laser fixée en raison des déplacements de la grosse bille et des variations de hauteur en z dues au changement de température. Les comparaisons entre plusieurs distances entre les surfaces deviennent quasiment impossibles. De plus, le bord de la bille diffracte beaucoup ce qui perturbe les mesures près de la surface.

Pour éviter les problèmes de dérives en z , on a collé au fond de la cellule une lame de verre dont la tranche a été polie avec du papier de diamant pour fibre optique. Avec une paroi perpendiculaire, une dérive en z ne change pas la distance entre la bille et la paroi. Cela dit, on ne connaît toujours pas précisément la position de l'interface et le faisceau laser est déformé par la présence de la lame de verre. Ces expériences n'ont donc pas pour l'instant abouti à des résultats concluants.

Bibliographie

- [1] R. Brown, *A Brief Account of Microscopical Observations ... on the Particles Contained in the Pollen of Plants; and on the General Existence of Active Molecules in Organic and Inorganic Bodies*. London, 1828.
- [2] A. Einstein, “The motion of elements suspended in static liquids as claimed in the molecular kinetic theory of heat,” *Annalen der Physik*, vol. 17, no. 8, pp. 549–560, 1905.
- [3] J. Perrin, “Brownian motion and molecular reality,” *Annales de chimie et de physique*, vol. 18, pp. 5–114, 1909.
- [4] J. Perrin and Dabrowski, “Brownian motion and molecular constants,” *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’académie des sciences*, vol. 149, pp. 477–479, 1909.
- [5] J. Johnson, “Thermal agitation of electricity in conductors,” *Physical Review*, vol. 32, no. 1, pp. 97–109, 1928.
- [6] H. Nyquist, “Thermal agitation of electric charge in conductors,” *Physical Review*, vol. 32, no. 1, pp. 110–113, 1928.
- [7] A. Einstein, “Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen,” *Annalen der Physik*, vol. 21, p. 756, 1906.
- [8] P. Langevin, “The theory of brownian movement,” *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’académie des sciences*, vol. 146, pp. 530–533, 1908.
- [9] R. Kubo, “Fluctuation-dissipation Theorem,” *Reports on progress in Physics*, vol. 29, no. 1, pp. 255–&, 1966.
- [10] N. Pottier, *Physique statistique hors d’équilibre*. Savoirs actuels. Série Physique, EDP Sciences, 2007.
- [11] J. Barrat and J. Hansen, *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*. Cambridge University Press, 2003.
- [12] P. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979.
- [13] P. C. Hohenberg and B. I. Halperin, “Theory of dynamic critical phenomena,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 49, pp. 435–479, 1977.
- [14] R. F. Berg, M. R. Moldover, and G. A. Zimmerli, “Frequency-dependent viscosity of xenon near the critical point,” *Phys Rev E Stat Phys Plasmas Fluids Relat Interdiscip Topics*, vol. 60, no. 4 Pt A, pp. 4079–4098, 1999.
- [15] V. Demery and D. S. Dean, “Perturbative path-integral study of active- and passive-tracer diffusion in fluctuating fields,” *Phys. Rev. E*, vol. 84, no. 1, 1, 2011.

- [16] H. Casimir and D. Polder, “The influence of retardation on the London-vanderWaals forces,” *Physical Review*, vol. 73, no. 4, pp. 360–372, 1948.
- [17] M. Fisher and P. Gennes, “Wall phenomena in a critical binary mixture,” *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’académie des sciences*, vol. 287, no. 8, pp. 207–209, 1978.
- [18] C. Hertlein, L. Helden, A. Gambassi, S. Dietrich, and C. Bechinger, “Direct measurement of critical Casimir forces,” *Nature*, vol. 451, no. 7175, pp. 172–175, 2008.
- [19] M. Troendle, O. Zvyagolskaya, A. Gambassi, D. Vogt, L. Harnau, C. Bechinger, and S. Dietrich, “Trapping colloids near chemical stripes via critical Casimir forces,” *Molecular Physics*, vol. 109, no. 7-10, SI, pp. 1169–1185, 2011.
- [20] V. D. Nguyen, S. Faber, Z. Hu, G. H. Wegdam, and P. Schall, “Controlling colloidal phase transitions with critical Casimir forces,” *Nature Communications*, vol. 4, 2013.
- [21] T. Vicsek and A. Zafeiris, “Collective motion,” *Physics reports*, vol. 517, no. 3-4, pp. 71–140, 2012.
- [22] A. Bricard, J.-B. Caussin, N. Desreumaux, O. Dauchot, and D. Bartolo, “Emergence of macroscopic directed motion in populations of motile colloids,” *Nature*, vol. 503, no. 7474, pp. 95–98, 2013.
- [23] S. Bramwell, P. Holdsworth, and J. Pinton, “Universality of rare fluctuations in turbulence and critical phenomena,” *Nature*, vol. 396, no. 6711, pp. 552–554, 1998.
- [24] S. Joubaud, A. Petrosyan, S. Ciliberto, and N. B. Garnier, “Experimental evidence of non-Gaussian fluctuations near a critical point,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 18, 2008.
- [25] A. Adamson, *Physical chemistry of surfaces*. A Wiley-Interscience publication, Wiley, 1990.
- [26] C. Devailly, J. Laurent, A. Steinberger, L. Bellon, and S. Ciliberto, “Mode coupling in a hanging-fiber AFM used as a rheological probe,” *EPL*, vol. 106, no. 5, 2014.
- [27] X. Xiong, S. Guo, Z. Xu, P. Sheng, and P. Tong, “Development of an atomic-force-microscope-based hanging-fiber rheometer for interfacial microrheology,” *Phys. Rev. E*, vol. 80, no. 6, 1, 2009.
- [28] G. Binnig, C. Quate, and C. Gerber, “Atomic Force Microscope,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, 1986.
- [29] J. Moukhtar, E. Fontaine, C. Faivre-Moskalenko, and A. Arneodo, “Probing persistence in DNA curvature properties with atomic force microscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 17, 2007.
- [30] M. Basletic, J. L. Maurice, C. Carretero, G. Herranz, O. Copie, M. Bibes, E. Jacquet, K. Bouzehouane, S. Fusil, and A. Barthelémy, “Mapping the spatial distribution of charge carriers in LaAlO(3)/SrTiO(3) heterostructures,” *Nature Materials*, vol. 7, no. 8, pp. 621–625, 2008.
- [31] D. Rugar, H. Mamin, and P. Guethner, “Improved fiber-optic interferometer for atomic force microscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 55, no. 25, pp. 2588–2590, 1989.
- [32] J. Laurent, H. Sellier, A. Mosset, S. Huant, and J. Chevrier, “Casimir force measurements in Au-Au and Au-Si cavities at low temperature,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 3, 2012.

-
- [33] C. Schonenberger and S. Alvarado, “A differential interferometer for force microscopy,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 60, no. 10, pp. 3131–3134, 1989.
 - [34] P. Paolino, *Bruit thermique et dissipation d’un microlevier*. PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2008.
 - [35] L. Bellon, S. Ciliberto, H. Boubaker, and L. Guyon, “Differential interferometry with a complex contrast,” *Optics Communications*, vol. 207, no. 1-6, pp. 49–56, 2002.
 - [36] H. Lamb, *Hydrodynamics*. 1932.
 - [37] P. Paolino and L. Bellon, “Frequency dependence of viscous and viscoelastic dissipation in coated micro-cantilevers from noise measurement,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 40, 2009.
 - [38] E. A. G. Jamie, G. J. Davies, M. D. Howe, R. P. A. Dullens, and D. G. A. L. Aarts, “Thermal capillary waves in colloid-polymer mixtures in water,” *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 20, no. 49, SI, 2008. 7th Liquid Matter Conference, Lund, SWEDEN, JUN 27-JUL 01, 2008.
 - [39] C. Pigot and A. Hibara, “Surface Tension Measurement at the Microscale by Passive Resonance of Capillary Waves,” *Analytical Chemistry*, vol. 84, no. 5, pp. 2557–2561, 2012.
 - [40] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Fluid mechanics*. 1959.
 - [41] S. Broersma, “Viscous force constant for a closed cylinder,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 32, no. 6, pp. 1632–1635, 1960.
 - [42] J. Laurent, A. Steinberger, and L. Bellon, “Functionalized AFM probes for force spectroscopy : eigenmode shapes and stiffness calibration through thermal noise measurements,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 22, 2013.
 - [43] L. Bellon, *HDR : Exploring nano-mechanics through thermal fluctuations*. PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 2010.
 - [44] P. Paolino and L. Bellon, “Frequency dependence of viscous and viscoelastic dissipation in coated micro-cantilevers from noise measurement,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 40, 2009.
 - [45] M. Delmas, M. Monthieux, and T. Ondarcuhu, “Contact Angle Hysteresis at the Nanometer Scale,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 13, 2011.
 - [46] R. Walder, C. F. Schmidt, and M. Dennin, “Combined macro- and microrheometer for use with Langmuir monolayers,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 79, no. 6, 2008.
 - [47] R. Cerbino and V. Trappe, “Differential dynamic microscopy : Probing wave vector dependent dynamics with a microscope,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 188102, 2008.
 - [48] T. Zemb and P. Lindner, *Neutrons, X-rays and light : scattering methods applied to soft condensed matter*. North-Holland delta series, Elsevier, 2002.
 - [49] A. D. Dzakupasu R, “Dynamic light scattering microscopy. A novel optical technique to image submicroscopic motions. I : theory,” *Biophysical journal*, vol. 87, no. 2, p. 1279, 2004.
 - [50] K. He, M. Spannuth, J. C. Conrad, and R. Krishnamoorti, “Diffusive dynamics of nanoparticles in aqueous dispersions,” *Soft Matter*, vol. 8, pp. 11933–11938, 2012.

- [51] F. Ferri, A. D'Angelo, M. Lee, A. Lotti, M. Pigazzini, K. Singh, and R. Cerbino, "Kinetics of colloidal fractal aggregation by differential dynamic microscopy," *The European Physical Journal Special Topics*, vol. 199, no. 1, pp. 139–148, 2011.
- [52] M. Reufer, V. A. Martinez, P. Schurtenberger, and W. C. K. Poon, "Differential Dynamic Microscopy for Anisotropic Colloidal Dynamics," *Langmuir*, vol. 28, no. 10, pp. 4618–4624, 2012.
- [53] L. Cipelletti and D. A. Weitz, "Ultralow-angle dynamic light scattering with a charge coupled device camera based multispeckle, multitau correlator," *Review of Scientific Instruments*, vol. 70, no. 8, pp. 3214–3221, 1999.
- [54] F. Giavazzi, D. Brogioli, V. Trappe, T. Bellini, and R. Cerbino, "Scattering information obtained by optical microscopy : Differential dynamic microscopy and beyond," *Phys. Rev. E*, vol. 80, p. 031403, 2009.
- [55] M. Laguës and A. Lesne, *Invariances d'échelle : des changements d'états à la turbulence*. Collection "Echelles", Belin, 2003.
- [56] J. M. H. Levelt Sengers, "Fluid Criticality from Van der Waals to the Present," in *APS March Meeting Abstracts*, p. 601, 1998.
- [57] H. Sato, N. Kuwahara, and K. Kubota, "Critical behavior in a polymer blend," *Phys. Rev. E*, vol. 53, pp. 3854–3863, 1996.
- [58] C.-S. Zhou, X.-Q. An, K.-Q. Xia, X.-L. Yin, and W.-G. Shen, "Turbidity measurements and amplitude scaling of critical solutions of polystyrene in methylcyclohexane," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 117, no. 9, pp. 4557–4563, 2002.
- [59] K. Hamano, K. Fukuhara, N. Kuwahara, E. Ducros, M. Benseddik, J. Rouch, and P. Tartaglia, "Static and dynamic light scattering in nonionic critical micellar solutions of water–pentaethylene glycol n-dodecylether," *Phys. Rev. E*, vol. 52, pp. 746–757, 1995.
- [60] K. Hamano, N. Kuwahara, T. Koyama, and S. Harada, "Critical behaviors in the two-phase region of a micellar solution," *Phys. Rev. A*, vol. 32, pp. 3168–3171, 1985.
- [61] K. Hamano, N. Kuwahara, K. Kubota, and I. Mitsushima, "Dynamical universality in a critical mixture of a nonionic micellar solution," *Phys. Rev. A*, vol. 43, pp. 6881–6886, 1991.
- [62] E. Güleri, A. F. Collings, R. L. Schmidt, and C. J. Pings, "Light scattering and shear viscosity studies of the binary system 2,6-lutidine-water in the critical region," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 56, no. 12, pp. 6169–6179, 1972.
- [63] K. Xia, X. An, and W. Shen, "Measured coexistence curves of phase-separated polymer solutions," *Journal of Chemical Physics*, vol. 105, no. 14, pp. 6018–6025, 1996.
- [64] Y. J. Nikas, C. L. Liu, T. Srivastava, N. L. Abbott, and D. Blankschtein, "Protein partitioning in two-phase aqueous nonionic micellar solutions," *Macromolecules*, vol. 25, no. 18, pp. 4797–4806, 1992.
- [65] C. Crauste, C. Devailly, A. Steinberger, and S. Ciliberto, "Characterization of pmma–3-octanone binary by turbidity and light scattering measurements," *arXiv*, 2013.
- [66] D. Vollmer, J. Vollmer, and A. J. Wagner, "Oscillatory kinetics of phase separation in a binary mixture under constant heating," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, pp. 1380–1385, 2002.

-
- [67] J. Vollmer, G. K. Auernhammer, and D. Vollmer, "Minimal Model for Phase Separation under a Rapid Temperature Quench," *Physical Review Letters*, vol. 98, no. 11, p. 115701, 2007.
 - [68] J. Vollmer, "Phase separation under ultraslow cooling : Onset of nucleation," *jcp*, vol. 129, no. 16, p. 164502, 2008.
 - [69] M. Tsuyumoto, Y. Einaga, and H. Fujita, "Phase-Equilibrium of the ternary-system consisting of 2 monodisperse polystyrene and cyclohexane," *Polymer Journal*, vol. 16, no. 3, pp. 229–240, 1984.
 - [70] C. Boutris, E. Chatzi, and C. Kiparissides, "Characterization of the LCST behaviour of aqueous poly(N-isopropylacrylamide) solutions by thermal and cloud point techniques," *Polymer*, vol. 38, no. 10, pp. 2567–2570, 1997.
 - [71] M. Bellac, *Des phénomènes critiques aux champs de jauge*. Savoirs actuels. Série Physique, EDP Sciences, 2002.
 - [72] X. An, F. Jiang, C. Chen, and W. Shen, "Molar mass dependence of critical amplitudes for chain-molecule solutions," *Chemical Physics Letters*, vol. 282, no. 5-6, pp. 403–408, 1998.
 - [73] L. Ornstein and F. Zernike, "Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a simple substance," *Proceedings of the Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam*, vol. 17, no. 1, pp. 793–806, 1914.
 - [74] P. Debye, H. Coll, and D. Woermann, D, "Critical opalescence of polystyrene solutions," *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, vol. 32, no. 3, pp. 939–940, 1960.
 - [75] P. Debye, D. Woermann, and B. Chu, "Critical opalescence of polystyrene in ethyl-cyclohexane," *Journal of polymer science Part A*, vol. 1, no. 1, pp. 255–&, 1963.
 - [76] M. Fisher, "Theory of equilibrium critical phenomena," *Reports on progress in physics*, vol. 30, no. 2, pp. 615+, 1967.
 - [77] B. Chu, "Critical opalescence of binary liquid mixture N-DECANE-BETA,BETA]-DICHLOROETHYL ETHER .1. Light Scattering," *Journal of Chemical Physics*, vol. 41, no. 1, pp. 226–&, 1964.
 - [78] E. Gulari, A. Collings, R. Schmidt, and C. Pings, "Light-scattering and shear viscosity studies of binary system 2,6-Lutidine-Water in critical region," *Journal of Chemical Physics*, vol. 56, no. 12, pp. 6169–&, 1972.
 - [79] A. Ashkin, "Acceleration and trapping of particules by radiation pressure," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 24, no. 4, pp. 156–&, 1970.
 - [80] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, and S. Chu, "Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles," *Optics Letters*, vol. 11, pp. 288–290, 1986.
 - [81] T. Tlusty, A. Meller, and R. Bar-Ziv, "Optical Gradient Forces of Strongly Localized Fields," *Physical Review Letters*, vol. 81, pp. 1738–1741, 1998.
 - [82] J. R. Gomez-Solano, A. Petrosyan, S. Ciliberto, R. Chetrite, and K. Gawędzki, "Experimental verification of a modified fluctuation-dissipation relation for a micron-sized particle in a nonequilibrium steady state," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 040601, 2009.
 - [83] J. Crocker and D. Grier, "Methods of digital video microscopy for colloidal studies," *Journal of colloid and interface Science*, vol. 179, no. 1, pp. 298–310, 1996.

- [84] Y. Tsori, “Colloquium,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, pp. 1471–1494, 2009.
- [85] E. Peterman, F. Gittes, and C. Schmidt, “Laser-Induced Heating in Optical Traps,” *Biophysical Journal*, vol. 84, pp. 1308–1316, 2003.
- [86] J. Hofkens, J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara, and K. Iwai, “Molecular assembling by the radiation pressure of a focused laser beam : Poly(N-isopropylacrylamide) in aqueous solution,” *Langmuir*, vol. 13, no. 3, pp. 414–419, 1997.
- [87] R. Wunenburger, A. Casner, and J. Delville, “Light-induced deformation and instability of a liquid interface. I. Statics,” *PHYSICAL REVIEW E*, vol. 73, no. 3, 2, 2006.
- [88] R. Wunenburger, A. Casner, and J. Delville, “Light-induced deformation and instability of a liquid interface. II. Dynamics,” *PHYSICAL REVIEW E*, vol. 73, no. 3, 2, 2006.
- [89] S. R. d. Groot and P. Mazur, “Non-equilibrium thermodynamics,” 1969.
- [90] K. C. Neuman and S. M. Block, “Optical trapping,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 75, pp. 2787–2809, 2004.
- [91] J. Platten and J. Legros, *Convection in liquids*. Springer-Verlag, 1984.
- [92] D. Anders and K. Weinberg, “Thermophoresis in binary blends,” *Mechanics of Materials*, vol. 47, no. 0, pp. 33 – 50, 2012.
- [93] J. Kestin, M. Sokolov, and W. Wakeham, “Viscosity of liquid water in range -8-degrees-C to 150-degrees-C,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 7, no. 3, pp. 941–948, 1978.
- [94] E. Roldan, I. A. Martinez, L. Dinis, and R. A. Rica, “Measuring kinetic energy changes in the mesoscale with low acquisition rates,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 23, 2014.
- [95] F. Pousaneh, A. Ciach, and A. Maciolek, “How ions in solution can change the sign of the critical Casimir potential,” *Soft Matter*, vol. 10, no. 3, pp. 470–483, 2014.
- [96] A. Maciolek, A. Gambassi, and S. Dietrich, “Critical Casimir effect in superfluid wetting films,” *Phys. Rev. E*, vol. 76, no. 3, 1, 2007.
- [97] T. Ueno, S. Balibar, T. Mizusaki, F. Caupin, and E. Rolley, “Critical Casimir effect and wetting by helium mixtures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 11, 2003.
- [98] A. Mukhopadhyay and B. Law, “Critical Casimir effect in binary liquid wetting films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, no. 4, pp. 772–775, 1999.
- [99] D. Bonn, J. Otwinowski, S. Sacanna, H. Guo, G. Wegdam, and P. Schall, “Direct Observation of Colloidal Aggregation by Critical Casimir Forces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 15, 2009.
- [100] M. A. C. Potenza, A. Manca, S. J. Veen, B. Weber, S. Mazzoni, P. Schall, and G. H. Wegdam, “Dynamics of colloidal aggregation in microgravity by critical Casimir forces,” *EPL*, vol. 106, no. 6, 2014.
- [101] A. Gambassi, A. Maciolek, C. Hertlein, U. Nellen, L. Helden, C. Bechinger, and S. Dietrich, “Critical Casimir effect in classical binary liquid mixtures,” *Phys. Rev. E Review E*, vol. 80, no. 6, 1, 2009.

- [102] J. Meiners and S. Quake, “Direct measurement of hydrodynamic cross correlations between two particles in an external potential,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 10, pp. 2211–2214, 1999.
- [103] Bérut, A., Petrosyan, A., and Ciliberto, S., “Detailed jarzynski equality applied to a logically irreversible procedure,” *EPL*, vol. 103, no. 6, p. 60002, 2013.
- [104] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces : Revised Third Edition*. Intermolecular and Surface Forces, Elsevier Science, 2011.
- [105] A. Furukawa, A. Gambassi, S. Dietrich, and H. Tanaka, “Nonequilibrium Critical Casimir Effect in Binary Fluids,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, no. 5, 2013.